



# **KANDITAATINTYÖ**

**Organometalliset sideaineet keraamikomposiittien valmistuksessa**

Tekijä: Niklas Ilonen

Ohjaaja: Mikko Nelo

**ELEKTRONIIKAN JA TIETOLIIKENNETEKNIIKAN  
TUTKINTO-OHJELMA 2020**

**2020 Niklas Ilonen. (2020) Organometalliset sideaineet keraamikomposiittien valmistuksessa.** Oulun yliopisto, Elektroniikan ja tietoliikennetekniikan tutkinto-ohjelma. Kandidaatintyö, 34s.

## **TIIVISTELMÄ**

Työn tarkoituksena on tutustua organometallisten sideaineiden käyttöön keraamikomposiittien valmistuksessa. Tekstissä muun muassa käsitellään polymeeri-keraamikomposiittien ja lasikeraamien sähköisiä ja mekaanisia ominaisuuksia, käyttötarkoituksia elektroniikassa, sekä tuotantolämpötiloja. Asioita pyritään selventämään materiaalien rakenteella ja esimerkein, sekä kuvin, jotta lukija saisi selvän käsityksen elektroniikassa käytettävistä komposiiteista.

Sen lisäksi, että tekstissä käsitellään materiaaleja, niin käsitellään myös valmistusmenetelmiä kylmäsintraus ja RTF-menetelmää, joiden pohjalta on kehitetty upside-down menetelmä, joka on tämän tutkielman pääkohteena. Aluksi kuitenkin verrataan valmistusmenetelmissä käytettäviä tuotantolämpötiloja keskenään taulukolla, sillä tuotantolämpötilat ovat hyvin keskeinen asia tässä työssä. Lisäksi käydään läpi korkeiden lämpötilojen tuomia haasteita tuotantovaiheissa, sekä esitettyjä ja tehtyjä ratkaisuja kyseiseen ongelmaan. Työssä myös tarkastellaan muiden tekijöiden, kuten jauheitten partikkelikoon, tarvittavan lämpötilan ajanjaksoa ja paineen vaikutuksia tuotteiden rakenteisiin. Huomiota myös kiinnitetään valmistusmenetelmien eri välivaiheisiin, joita käydään läpi jokaisessa menetelmässä erillisinä kappaleina.

Itse upside-down menetelmää tutkitaan tekemällä harjoitustyö. Laboratorio osiossa tehdään yhteensä 16 pellettä käyttämällä pietsosähköistä keraami jauhetta. Pelletit jaetaan seitsemään eri koesarjaryhmään lämpötilan perusteella. Työn päättämiseksi on selvittää, mikä on pienin tarvittava lämpötila tehdäkseen rakenteeltaan lujia ja sähköisiltä ominaisuuksiltaan hyviä näytteitä, joita voitaisiin esimerkiksi käyttää antenneissa. Lisäksi myös tehdään koe, jossa viimeisessä kuumennusvaiheessa jätetään paine pois. Lopuksi työssä kaikki pelletit tutkitaan LCR-mittauksilla, joilla selvitetään näytteiden permittiivisyydet ja häviötangentit taajuuksilla 20 Hz – 1 MHz. Lopuksi näytteiden tulokset kootaan taulukkoon ja kaikista tuloksista tehdään kuvaajat, joista nähdään permittiivisyyksien ja häviötangenttien jatkuva lasku taajuuden suuretessa. Lisäksi kuvaajista nähdään suoraan, että isommilla lämpötiloilla 300-360 °C on paljon paremmat ferrosähköiset ominaisuudet verrattuna matalampiin valmistuslämpötiloihin.

**Avainsanat:** upside-down menetelmä, paine, valmistuslämpötila, permittiivisyys, häviötangentti, kylmäsintraus ja RTF-menetelmä

**2020 Niklas Ilonen. (2020) Organometallic binders in the manufacturing of ceramic composites.** University of Oulu, Degree Programme in Electronics and Communications Engineering, Bachelor's Thesis, 34p.

## **ABSTRACT**

**The purpose of this work is to get acquainted with the use of organometallic binders in the manufacture of ceramic composites. Among other things, the text deals with the electrical and mechanical properties of polymer-ceramic composites and glass-ceramics, their uses in electronics, and production temperatures. The aim is to clarify things with the structures and examples of materials, as well as with pictures, so that the reader gets a clear idea of the composites used in electronics.**

**In addition to dealing with materials in the text, the methods of cold sintering and the RTF method are also discussed, on the basis of which the upside-down method has been developed, which is the main object of this dissertation. Initially, however, the production temperatures used in the manufacturing methods are compared with each other in a table, as production temperatures are a very central thing in this work. In addition, the challenges posed by high temperatures in the production stages are reviewed, as well as their solutions are presented that are made to solve this particular problem. The work also examines the effect of other factors such as the particle size of the powders, the required temperature period and the effects of pressure on the structures of the products. Attention is also paid to the different interphases of the manufacturing methods, which are reviewed in separate chapters in each method.**

**The upside-down method itself is studied by doing a practical work. A total of 16 pellets are made in the laboratory section using piezoelectric ceramic powder. The pellets are divided into seven different test series based on temperature. The main purpose of the work is to find out what is the minimum temperature required to make samples with strong structural and electrical properties that could be used in antennas, for example. In addition, an experiment is also performed in which the pressure is omitted in the last heating step. At the end of the work, all pellets are examined by LCR measurements, which determine the permittivities and loss tangents of the samples at frequencies from 20 Hz to 1 MHz. Lastly, the results of the samples are tabulated and all results are plotted to show a continuous decrease in permittivities and loss tangents as the frequency increases. In addition, it can be directly seen from the graphs that higher temperatures of 300-360 °C have much better ferroelectric properties compared to lower manufacturing temperatures.**

**Keywords: upside-down method, pressure, manufacturing temperature, permittivity, loss tangent, cold sintering and RTF method**

## SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ.....	2
ABSTRACT.....	3
ALKULAUSE.....	6
1. JOHDANTO.....	7
2. POLYMEERI-KERAAMI KOMPOSIITIT.....	8
2.1 Polymeerit.....	8
2.2 Keraamit.....	9
2.3 Polymeeri-keraamit.....	9
3. LASIKERAAMI KOMPOSIITIT.....	11
3.1 Lasi.....	11
3.2 Lasin käyttö elektroniikassa.....	12
3.3 Lasikeraami.....	13
3.4 Lasikeraamien muodostuminen.....	13
3.5 Lasikeraamien edut.....	15
4. RTF-MENETELMÄ.....	15
4.1 Johdanto (RTF-menetelmä).....	15
4.2 Esimerkkitutkimus.....	16
4.3 Lämpötilan tuomat haasteet ja haasteiden ratkaisut.....	17
4.4 RTF-menetelmän potentiaalisuus.....	17
5. KYLMÄSINTRAUS.....	18
5.1 Johdanto (kylmäsintraus).....	18
5.2 Kylmäsintrauksen kehittyminen.....	19
5.3 Valmistusvaiheet.....	19
5.4 Valmistusvaiheet tarkemmin.....	19
5.5 Haasteet.....	20
5.6 Hyödyt.....	20

6. UPSIDE-DOWN MENETELMÄ.....	21
6.1 Mahdolliset materiaalit ja hyödyt.....	21
6.2 Välivaiheet.....	22
6.3 Lopputulos ja rakenne.....	22
6.4 Partikkelikoon vaikutus.....	23
7. HARJOITUSTYÖN TYÖVAIHEET.....	24
7.1 Pellettien valmistus.....	24
7.2 Mittojen mittaaminen ja talteen otto.....	25
8. TULOSTEN ANALYSOINTI JA POHDINTA.....	25
8.1 Johdanto (tulokset).....	25
8.2 Permittiivisyys.....	25
8.3 Häviötangentti.....	27
8.4 Lämpötilan vaikutus rakenteeseen.....	28
8.5 Näytteet 12 ja 13 (testaus).....	28
8.6 Lopullinen johtopäätös ja arvio tuloksista.....	29
9. YHTEENVETO.....	30
10. LÄHTEET.....	31

## **ALKULAUSE**

Haluaisin erityisesti kiittää ohjaajaani Mikko Neloä erinomaisesta ohjauksesta ja motivoinnista koko kandityöni aikana, sekä mahdollisuudesta tehdä harjoitustyön upside-down menetelmästä. Lisäksi kiitän veljeäni Juhani Ilosta tuesta kandityöprosessin aikana, sekä kuvaajien teossa kandityön loppuvaiheessa.

Oulussa 24.4.2020

Niklas Ilonen

## 1. JOHDANTO

Kandityössä pääasiassa käsitellään upside-down menetelmää, jonka kehitys alkoi vuonna 2015 ja siitä tehtiin ensimmäinen julkaisu 2019. Menetelmä itsestään on hyvin uusi ja sitä kehitetään/parannetaan jatkuvasti Oulun yliopistossa.

Upside-down menetelmän päätarkoituksena on eliminoida suurissa valmistuslämpötiloissa tapahtuvia ei-toivottuja diffuusioita rakenteiden välillä, kun eri materiaaleja integroidaan/liitetään yhteen. Lisäksi suurissa lämpötiloissa osa alkuaineista haihtuu, sekä tapahtuu ei-toivottuja reaktioita, jotta ovat haitallisia hyvän näytteen tai tuotteen saamiseksi. Päätarkoituksena on kuitenkin päästä matalampiin tuotantolämpötiloihin, joissa materiaalien keskeinen integroiminen onnistuu energiatehokkaasti.

Tämän kandidaatintyön alussa käydään läpi polymeeri-keraami ja lasikeraami komposiitteja erillisissä kappaleissa, joissa esitellään kyseisten komposiittien käyttötarkoituksia, sähköisiä ja mekaanisia ominaisuuksia, sekä käsittelylämpötiloja. Tarkoituksena on selvittää, miten edellä mainittuja komposiitteja voitaisiin käyttää elektroniikassa ja miten niitä voitaisiin valmistaa kylmäsintrauksella, RTF-menetelmällä ja erityisesti upside-down menetelmällä.

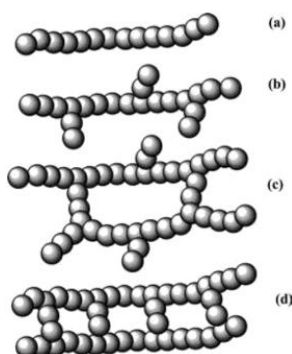
Työssä tehdään harjoitustyö, jossa valmistetaan 16 näytettä eri valmistuslämpötiloilla keraamijauheesta ja titaanoksidipitoisesta prekursorigeelistä. Tavoitteena on löytää matalampi valmistuslämpötila, jossa energian kulutus on mahdollisimman pieni. Kuitenkaan ei pelkästään riitä, että lämpötila on pieni vaan valmistettujen pellettien sähköisten ominaisuuksien, kuten permittiivisyys on oltava mahdollisimman korkeat, sekä häviötangentin oltava minimaalisen pieni. Samalla pohditaan, miten voidaan nopeuttaa välivaiheita/prosesseja. Lisäksi tarkastellaan pellettien kestävyyttä pinnallisesti, jotta ne eivät olisi hauraita ja menisi rikki testatessa.

## 2. POLYMEERI-KERAAMI KOMPOSIITIT

### 2.1 Polymeerit

Polymeeri on orgaaninen materiaali ja jokaisen orgaanisen materiaalin runkona toimii hiiliatomien ketju [1]. Itse hiiliatomeilla on neljä elektronia ulommalla kuoressa [1]. Jokainen näistä valenssielektroneista hiiliatomissa voi muodostaa kovalenttisen sidoksen toiseen hiiliatomiin tai sen viereiseen atomiin [1]. Polymeerit ovat materiaaleja, jotka on valmistettu pitkistä toistuvista molekyyliketjuista [2]. Polymeeri on, mikä tahansa luokka luonnollisia tai synteettisiä aineita, jotka koostuvat erittäin suurista molekyyleistä. Kyseisiä molekyylejä kutsutaan makromolekyyleiksi, jotka ovat monikertaisia yksinkertaisemmista kemiallisista yksiköistä, joita kutsutaan monomeereiksi [3]. Avain polymeerirakenteeseen on se, että kahdella hiiliatomilla voi olla korkeintaan kolme yhteistä sidosta ja sidos, joka yhdistää hiiliatomin muiden atomien kanssa [1]. Toistuvat yksiköt ovat usein hiiltä ja vetyä ja joskus happea, typpeä, rikkiä, klooria, fluoria, fosforia ja piitä [2, 3, 4].

Itse polymeeriketjuja voidaan luoda kemiallisilla reaktioilla ja niitä syntyy myös ihan luonnossakin. Polymeeriketju rakenteita on olemassa neljä erilaista (kuva 1). Rakenteita ovat lineaarinen, haarautunut, ristosilloitetut ja tikapuurakenteinen polymeerit. Lineaarista rakennetta esiintyy polyeteenissä, polyvinyylidikloridissa ja polymetyylimetakrylaatissa, jotka usein koostuvat pitkistä taipuisista ketjuista, jossa atomit ovat kiinnittyneinä toisiinsa peräkkäin. Haarautuneet polymeerit koostuvat atomiketjuista, jotka menevät sivuhaaroina. Ristosilloitetussa polymeerissä yhden ketjun molekyylit sitoutuvat silloittumalla toisiin molekyyleihin, mikä luo pohjan polymeerin vahvalle ja jäykälle kolmiulotteiselle rakenteelle. Tikapuu polymeerit puolestaan yhdistyvät useisiin lineaarisiin polymeereihin tavallisessa aineessa, mikä johtaa jäykempään rakenteeseen verrattuna lineaarisiin polymeereihin. [5]



Kuva 1. [5]

Yläpuolella olevassa kuvassa on esitettyä neljä polymeeriketju rakennetta. a.) Lineaarinen, b.) Haarautunut, c.) Ristosilloitettu ja d.) Tikapuurakenne. [5]



## 2.2 Keraamit

Teollisella keraamilla tarkoitetaan teollisuudessa käytettäviä keraamisia materiaaleja, jotka ovat epäorgaanisia, ei-metallisia kiinteitä aineita [6]. Keraamit valmistetaan jauhmaisista materiaaleista, jotka lämmön avulla sidotaan yhteen luodakseen kiinteitä tuotteita [1]. Suurin osa keraameista koostuu kahdesta tai useammasta alkuaineesta. Tällaisia materiaaleja kutsutaan yhdisteiksi. Yhdisteinä toimivat esimerkiksi metallioksidit eli metallin ja hapen yhdisteet [6]. Esimerkiksi alumiinioksidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) on yhdiste, joka koostuu alumiini- ja happiatomeista [1]. Keraamiset aineet ovat tyypillisesti kiteisiä, vaikka ne voivatkin sisältää amorfisen ja kiteisen faasin yhdistelmiä [6]. Vaikka nämä rakenteet ja kemialliset ainesosat ovatkin erilaisia toisiinsa verrattuna, niin ne johtavat yleisesti tunnustettuihin keraamisen kaltaisiin ominaisuuksiin. Keraamisille aineille on ominaista, että ne ovat mekaanisesti lujia hauraudestaan huolimatta, sekä niillä on kemiallinen kestävyys hapen, veden, happojen, emästen, suolojen ja orgaanisten liuottimien heikentyviä vaikutuksia vastaan [6]. Kovuus on myös yksi piirre niille, joka edistää materiaalien kulutuskestävyyttä. Samalla kyseisillä materiaaleilla on lämmön ja sähköjohtavuus huomattavasti pienempi kuin metallien [6].

Monien keraamien ominaisuuksien taustalla ovat vahvat primäärisidokset, jotka pitävät atomit yhdessä ja muodostavat keraamisen materiaalin. Elektronegatiivisuus on atomin ytimen kyky houkutella ja pitää atomin sisällä olevat elektronit itsessään [7]. Tämä taas riippuu elektronien lukumäärästä ja ulkokuorissa olevien elektronien etäisyydestä ytimestä [7]. On olemassa kaksi erilaista kemiallista sidosta, jotka muodostavat keraamit. Ensimmäinen niistä on luonteeltaan ioninen, johon sisältyy sitoutuvien elektronien siirto elektropositiivisista ja elektronegatiivisista atomeista eli kationeista elektroni negatiivisiin atomeihin eli anioneihin. Toinen sidos on luonteeltaan kovalenttinen. Kyseinen sidostyyppi sisältää elektronien jakamista rakenneosien atomien tai ionien välillä. Kovalenttiset sidokset ovat luonteeltaan ohjaavia ja usein sanelevat mahdolliset kiderakenteen tyypit. Ioniset sidokset ovat sitä vastoin täysin epäsuuntaisia. [6]

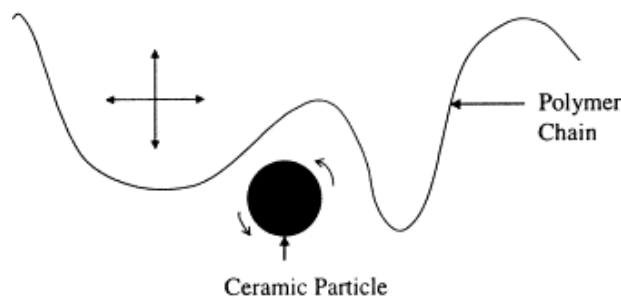
Verrattuna metalleihin, keraamit ovat erittäin kovia ja hauraita. Useimmat keraamit sisältävät yleensä sekä metallisia että ei-metallisia elementtejä, joissa on ionisia tai kovalenttisia sidoksia. Tämän takia on otettava huomioon metallisten atomien rakenne, sekä ei-metallisten atomien rakenne ja valenssielektronien tuottamien varausten tasapaino. [1]

## 2.3 Polymeeri-keraamit

Polymeeri keraami materiaalit ovat epäorgaanisia tai orgaanisia seoksia, jotka koostuvat keraamisista täyteaineista ja orgaanisten polymeerien matriiseista (kuva 2) [8]. Kyseiset matriisit voivat olla esimerkiksi polysiloksaaneja [8]. Itse polymeerikeramiikan muodostuminen perustuu funktionalisoitujen hartsien lämpökovetukseen, jotka kykenevät muodostamaan keraamin kaltaisia rakenteita lämpökäsittelyn tuloksena yli 200 °C [8]. On olemassa useita tapoja, joilla voidaan valmistaa polymeerikeraamisia

komposiitteja [8]. Niitä voidaan tuottaa ihan muovinmuodostustekniikoilla, kuten korkeapaineinjektio muovauksella tai suulakepuristuksella/ekstruusiolla [8]. Polymeerikeraamisille komposiiteille on ominaista matalampi lämpöstabiilisuus kuin itse keraameilla. Yhdisteelle on myös ominaista matala kutistuminen, korkea muodon stabiilisuus ja korkea mittatarkkuus [8]. Polymeerikeraamien sähkönjohtavuutta, lämmönjohtavuutta, dielektristä johtavuutta ja prosessointiparametreja voidaan muokata valitsemalla sopivat toiminnalliset täyteaineet, sideainejärjestelmät ja pehmittävät lisäaineet [8]. Polymeerikeraamisia aineita voidaan käyttää lähes, missä tahansa käyttötarkoituksessa. Niitä voidaan käyttää lääkealalla, biokemiassa ja elektronisessa tekniikassa.

Polymeeriketjun pituus riippuu sen molekyylipainosta. Itse keraamisen hiukkasen muoto voi vaihdella ja sen koko voi vaihdella muutamasta nanometristä useisiin mikrometreihin. Kun polymeeri yhdistetään keramiikan kanssa, niin polymeeriketjun ja keraamisten hiukkasten vuorovaikutuksen laajuus riippuu polymeeriketjun pituudesta ja keraamisten hiukkasten koosta. Esimerkiksi, jos polymeeriketjun pituus on mikro suuruus luokkaa ja keraamisten hiukkasten painoprosentit pidetään vakiona ja keraamisen faasin hiukkaskoko pienenee  $10\text{ }\mu\text{m}$ :stä  $10\text{ nm}$ :iin. Tällöin polymeerin ja keraamisen vuorovaikutuskohtien lukumäärä kasvaa kertoimella 109 ja keraamisten hiukkasten välinen etäisyys pienenee  $4,12\text{ }\mu\text{m}$ :sta  $4,12\text{ nm}$ :iin. Nämä likiärvot perustuvat oletuksiin, että keraamisten hiukkasten agglomeraatio/kasautuminen puuttuu ja hiukkaset jakautuvat tasaisesti. [9]



Kuva 2. [9]

Yläpuoleisessa kuvassa on esitettynä keraami-polymeerin muodostuminen, kun keraami partikkeli liittyy polymeeriketjuun.

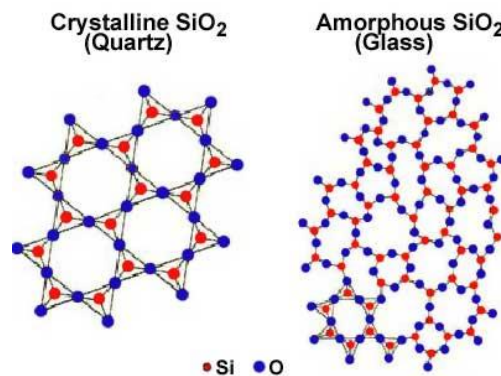
Kuten aikaisemmin oli mainittu keraamin kappaleessa, niin keraamit ovat itsestään hauraita ja kovia, sekä niitten mekaaniset ominaisuudet ovat heikentyviä. Kun taas polymeereilla on korkea joustavuus, säädettävyyys, mutta ne eivät ole yhtä lujia, kuin keraamit. [10] Tämän takia polymeereja ja keraameja sekoitetaan keskenään, jotta lujuus ja elastisuus saataisiis yhteiseen pakettiin. Komposiiteissa tyypillisesti suurin osa aineesta on keraamia ja vähintään kolmasosa on polymeeria, sillä korkea keraaminen tilavuusprosentti on kuitenkin ratkaisevan tärkeä lujuuden, kovuuden ja jäykkyyden hyvien yhdistelmien saavuttamiseksi [11]. Kun kyseiset kriteerit on saavutettu, niin voidaan valmistaa komposiitteja, joita voidaan käyttää esimerkiksi kehittyneissä RF-antenneissa [12].

Valmistettaessa vaativia ja toiminnallisia paketteja, joissa yhdistyvät keraamien sähköiset ominaisuudet ja polymeerien mekaaninen joustavuus, kemiallinen stabiilisuus ja prosessointimahdollisuudet. Tällöin voidaan tällaisissa tapauksissa käyttää polymeeri-keraami komposiitteja. Esimerkiksi voidaan käyttää 0-3 tyyppisiä eli kolmiulotteisesti kytkettyjä polymeerifaaseja, jotka on ladattu dielektrisillä keraamipartikkeleilla. Kun valmistetaan komposiitteja pitää ottaa huomioon faasien välinen yhteys haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi. Yhdistäessään dielektrisiä ja ferrosähköisiä keraameja polymeerien kesken, niin saadakse halutut/sopivat ominaisuudet, sillä ei pelkästään riitä oikeiden materiaalien valinta, jotka on käsitelty tietyllä tavalla, vaan myös tekemällä niistä paras mahdollinen toimiva rakenne. [13]

### 3. LASI-KERAAMI KOMPOSIITIT

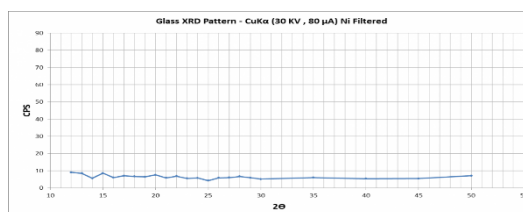
#### 3.1 Lasi

Lasi on ei-kiteinen, usein läpinäkyvä amorfinen kiinteä aine. Lasien ominaisuutena on se, että niiltä puuttuu järjestys rakenteessa eli atomit ja molekyylit ovat satunnaisessa järjestyksessä [14] (kuva 3). Tämä voidaan todistaa röntgendiffraktioanalyysillä (XRD), jossa lasissa ei näy selvästi määriteltyjä piikkejä [14, 15, 16] (kuva 4). Kiteinen materiaali puolestaan on rakenteeltaan järjestäytynyttä ja tuottaa yleensä hyvin määritellyt piikit (kuva 5), kun ne analysoidaan XRD:llä [16, 17]. Koska lasilla ei ole kiteisyyttä rakenteessa, johtaa se siihen, että lasia kutsutaan amorfiseksi.

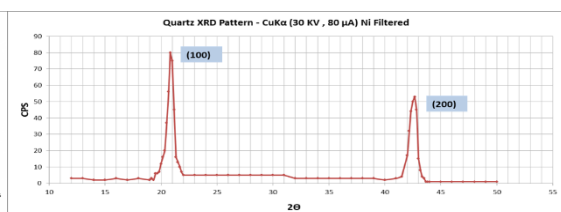


Kuva 3 [16]

Kuvassa 3 näkyy, kuinka oikeanpuoleisessa kuvassa lasin atomit ja molekyylit ovat satunnaisessa järjestyksessä, kun taas sen vasemmalla puolella on kuva piioksidista, jolla on kiteinen rakenne, joka on järjestäytynyt kaikkialla.



Kuva 4. [16]



Kuva 5. [16]

Kuvissa 4 ja 5 näkyy XRD-analyysin mittauksia. Kuvassa 4 on amorfisen lasin XRD-analyysin tulos, josta selvästi näkyy, ettei lasilla ole mitään piikkejä eli kiteisten tasojen heijastumisia. Kuvassa 5 taas on esitettyä XRD analyysin tuloksia kiteisestä aineesta, joka tässä tapauksessa on kvartsi. Siinä taas näkyy kaksi piikkiä, jotka ovat kiteisten tasojen (100) ja (200) heijastuksia. [16]

Lasit voidaan muodostaa useilla menetelmillä, mutta yleisin menetelmä on raaka-aineiden kuumentamisen sulaksi nesteeksi ja sitten nesteen nopea jäädyttäminen siten, että atomit pysyvät satunnaisesti järjestetyssä atomitilassa. Kun lämmitys-jäähdytys menetelmää käytetään lasin muodostamiseen, niin prosessi alkaa tyypillisesti useiden kriittisten raaka-ainejauheiden seoksena. Kyseiset jauheseokset koostuvat monista eri komponenteista. Jokaisella komponentilla on oma roolinsa jauheseoksessa. Laseilla on olemassa eri koostumuksia, mutta tyypillisesti lähes jokainen on suunniteltu sisältämään verkonmuodostajia, juoksevia aineita, melloitus aineita ja väriaineita. Nämä aineet muodostavat lasin kemiallisen koostumuksen, joka sanelee muodostuneen lasin fysikaaliset ominaisuudet. Lasin muodostuksessa käytetyt raaka-aineet kuumennetaan lopuksi riittävään sulamislämpötilaan niin, että muodostuu homogeeninen viskoosinen neste. [14]

### 3.2 Lasin käyttö elektroniikassa

Lasi on hyvin monikäyttöinen materiaali, jota voidaan käyttää useissa sovelluksissa. Ei ole ihmeikään, että lasia käytetäänkin sen takia elektronisissa sovelluksissa [18]. Suurimmalla osalla laseista on paljon isommat tiheydet kuin esimerkiksi polymeereilla, jonka takia lasi on vahvempaa materiaalia [19]. Lasi ei itsestään ole mitenkään paras materiaali johtamaan sähköä ja lasi on useimmiten eriste. Useimmat lasit sisältävät varautuneita metalli-ioneja, jotka kykenevät johtamaan sähkövirtaa [20, 21]. Koska lasilla on jo ennestään korkea viskositeetti [21], estää viskositeetti kyseisten metalli-ionien liikettä ja sähköistä aktiivisuutta [20]. Tästä syystä lasi toimii erittäin tehokkaana sähköeristeenä, vaikka tämä ominaisuus vaihtelee viskositeetin mukaan [20].

Osalla elektroniikassa käytetyistä materiaaleista on isot sulamispisteet, jonka takia kaikkia materiaaleja ei voida käyttää tietyissä valmistusmenetelmissä. Jotta tästä ongelmasta päästään eroon pitää käyttää materiaaleja, joita voidaan sulattaa/pehmentää jatkokäsittelyä varten. Kun lasi pehmenee, sitoo se partikkeleja yhteen. Tämän takia lasia käytetään esimerkiksi sideaineena metallipitoisissa silkkipainopastoissa, joita käytetään metalelektrodien tulostuksessa. Itse LTCC tarkoittaa (*eng.* Low temperature co-fired ceramic) eli matalan lämpötilan yhteissintrattava keraami. Muovia myöskin voitaisiin käyttää, mutta ongelmana on se, että muovit yleensä hajoavat (kaasuuntuvat) noin 200-400 °C. Lisäksi muovien sulamispiste lämpötila on 100-250 °C, kun taas lasilla se on suuruus luokkaa <1000 °C, joita käytetään sintrauksessa ja esimerkiksi hopealla se on taas noin 900 °C. Toinen syy, miksi lasi sopii hyvin keraamien kanssa on, että lasi sietää hyvin lämpötilaa elektronisissa laitteissa ja sovelluksissa, kun ne lämpenevät/kuumenevat. [20]

### 3.3 Lasikeraami

Lasikeraamisilla materiaaleilla on samanlainen kemiallinen koostumus kuin lasilla. Lasikeraamit ovat monikiteisiä materiaaleja, jotka muodostuvat, kun sopivien koostumusten lasia lämpökäsitellään [22]. Siten ne kiteytyvät kontrolloidusti alhaisemman energian kiteiseen tilaan [22]. Itse mikrorakenne tuotetaan lasin kontrolloidun kiteytymisen avustuksella eli devitrifikaatiolla [23]. Lasin ero lasikeraamiin on se, että ne ovat tyypillisesti 95 - 98 tilavuusprosenttia kiteisiä [15, 23], ja vain pieni osa on lasimaista materiaalia. Lasikeraamissa olevat kiteet ovat suurusluokaltaan erittäin pieniä, tyypillisesti ne ovat alle 1 µm. Lisäksi kiteet ovat ulkoisesti tasaisia. Lisäksi kiteisyytensä ja raeverkkonsa vuoksi lasikeraamit eivät ole enää läpinäkyviä. [15]

Ensinnäkin vain tietyt lasikoostumukset ovat sopivia lasikeraamisten aineitten tekoon. Jotkut lasimateriaalit ovat liian vakaita ja vaikeasti kiteytettäviä, kuten esimerkiksi tavallinen ikkunalasi, kun taas toiset lasit kiteytyvät liian hallitsemattomasti, mikä johtaa ei-toivottuihin mikrorakenteisiin. [23] Toiseksi lämpökäsittely on erittäin kriittinen tekijä saavuttaakseen hyväksyttävän ja toistettavan lasikeraamin. Tämä saavutetaan käyttämällä joukkoa yleisiä lämpökäsittelymenetelmiä, joista kutakin on kehitettävä ja muunnettava huolellisesti tiettyä lasikoostumusta varten. Lämpökäsittelyn aikana voi muodostua myös yksi tai jopa useampia kiteisiä faaseja, joilla on erilainen rakenne verrattuna ennen lämmitystä käytettyyn lasiin, jolloin tästä seuraa, että jäännöslasin koostumus on myös erilainen kuin peruslasin rakenne/koostumus. Lasikeraamisten mekaaniset ominaisuudet ovat parempia kuin peruslasien.

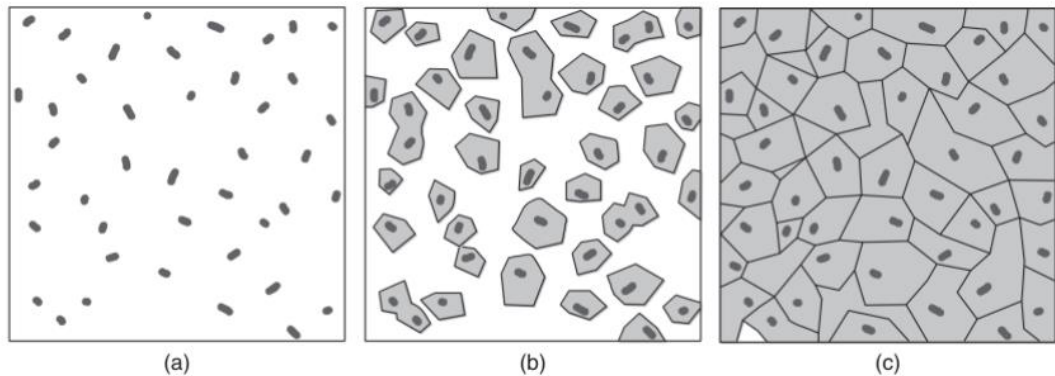
On olemassa monia erilaisia lasikeraamisia koostumuksia, mutta niistä kolme käytetyintä ja yleisintä ovat: [15]

1. LAS - litiumin, alumiinin ja piioksidien ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) seos muiden lasinmuodostusaineiden kanssa (esim.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  ja  $\text{CaO}$ ). [15, 24]
2. MAS - magnesium-, alumiini- ja piioksidien ( $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) seos lasinmuodostusaineiden kanssa [15]
3. ZAS - sinkin, alumiinin ja piioksidien ( $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) seos lasinmuodostusaineiden kanssa [15]

### 3.4 Lasikeraamin muodostaminen

Lasin kiteytyminen tai devitrifikaatio eli lasinpoisto lasikeraamin muodostamiseksi on heterogeeninen muutos. Itse lasinpoisto voi tapahtua spontaanisti jäähtymisen tai käytön aikana, mutta se sisältyy tavallisimmin lasikeraamien tuottamiseen [15]. Tämä muutos muodostuu kahdesta vaiheesta, jotka ovat ytimenmuodostusvaihe [15] ja kasvuvaihe [15]. Nukleoituminen vaatii kriittisen määrän atomien konvergoitumista ytimen muodostamiseksi. Myöhemmin, kun ydin saavuttaa kriittisen koon, niin muodostuu uusi ydin [15]. Ytimenmuodostusvaiheessa muodostuu pieniä vakaita tuotefaasitilavuuksia. Kyseiset kiteiset faasit muodostuvat tyypillisesti peruslasin edullisissa kohdissa. Edullisina kohtina toimivat peruslasin sisäiset rajapinnat tai vapaan pinnan sisäiset alueet. Jälkimmäinen tapaus on näistä kahdesta tapauksesta ei-toivottu, sillä sen tuloksena saatu

lasikeraaminen mikrorakenne koostuu usein suurista suuntautuneista kiteistä, jotka ovat haitallisia mekaanisille ominaisuuksille. Kuitenkin joissain tapauksissa suuntautunut rakenne on hyödyllinen. Niistä on hyötyä esimerkiksi lasikeraamisissa pietsosähköisissä ja pyroelektrisissä laitteissa ja työstettävissä lasikeraameissa. Useimmissa tapauksissa vaaditaan sisäinen nukleoni, jota kutsutaan myös irtonukleoniksi. Kyseistä nukleonia ja peruslasia koostumus valitaan sisältämään tiettyjä materiaaleja/lajeja, jotka tehostavat tarvittavan nukleonin muodostumista. Näitä lajeja kutsutaan nukleointiaineiksi. Nukleointiaineina voivat toimia metallit, kuten esimerkiksi Au, Ag, Pt ja Pd tai ei-metallit esimerkiksi P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ja fluoridit [15, 23]. [23]



Kuva 6. [25] Kuvassa 6 (a) kohta kuvaa erillisten ytimien muodostumista, (b) kohta kuvaa kiteiden muodostumista erillisten ytimien ympärille ja (c) kohta taas on lasikeraamin rakenne. [25]

Vakaan ytimen muodostumisen jälkeen alkaa kiteiden kasvuvaihe. Kasvuvaiheeseen kuuluu atomien/molekyylien liikkuminen lasista lasikiderajapinnan yli ja itse kiteen sisään. Tämän prosessin käyttövoima on tilavuuden tai kemiallisen vapaan energian ero  $\Delta G_v$  lasin ja kiteisen tilan välillä. Jotta atomien/molekyylien kuljetus rajapinnan yli onnistuisi, pitää atomit/molekyylit aktivoida termisesti liittyvällä aktivointienergialla  $\Delta G_a$ .

Kun lasikeraameja suunnitellaan, niin keskeisiä muuttujia ovat lasikoostumus, lasikeraaminen faasikokoonpano ja kiteinen mikrorakenne. Lasikeraaminen faasikokoonpano eli kiteiden tyypit ja laadut, sekä kiteiden osuus lasissa ovat vastuussa monista fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista, kuten aineen lämpö- ja sähköominaisuuksista, kemiallisesta kestävydestä ja lujuudesta. Monissa tapauksissa nämä ominaisuudet voidaan lisätä eri valmistusvaiheissa. Kiteisen mikrorakenteen luonteella tarkoitetaan kiteiden kokoa ja morfologiaa, sekä kiteiden ja lasin välistä rakenteellista suhdetta. Taas nämä luonteet ovat avain monille mekaanisille ja optisille ominaisuuksille, kuten läpinäkyvyydelle, opasiteetille, vahvuudelle, murtolujuudelle ja kuinka helppoa aine on työstää. Nämä mikrorakenteet voivat olla melko monimutkaisia ja eroavatkin hyvin usein tavanomaisista keraamisista mikrorakenteista. Monissa tapauksissa peruslasin ominaisuudet voidaan räätälöidä valmistuksen helpottamiseksi samalla, kun muokataan lasikeraamin ominaisuudet tiettyä sovellusta varten. [22]

### 3.5 Lasikeraamien edut

Lasikeraamit tarjoavat merkittäviä etuja verrattuna tavanomaisiin lasi- tai keraamisiin materiaaleihin yhdistämällä lasin muodostumisen ja mahdollisuudet parannettuihin ja usein ainutlaatuisiin ominaisuuksiin lasikeraamisissa yhdisteissä [22, 24]. Erityisten ominaisuuksiensa, kuten hyvän kemiallisen ja mekaanisen kestävyys takia lasikeraamisia sovelluksia käytetään sotilas- ja kodinkoneteollisuudessa. Lisäksi lasikeraameilla on erittäin hyvä lämmönsieto [24], jonka ansiosta ne kestävät nopeita lämpötilan muutoksia. Niillä on myös korkea lämpöstabiilisuus, sekä erittäin matala lämpölaajeneminen. Lasikeraameilla on myös ominaisuutena olla läpinäkyviä tai läpinäkymättömiä. Lisäksi niitä voidaan käyttää eristeinä tarvittaessa. Suurin osa kaupallisista lasikeraamisista tuotteista muodostetaan erittäin automatisoiduilla lasinmuodostusmenetelmillä, kuten valssaamalla, puristamalla tai valamalla, ja muutetaan myöhemmin kiteiseksi tuotteeksi asianmukaisella lämpökäsittelyllä. Kyseinen lämpökäsittely koostuu useasta vaiheesta. Tyypillisesti aloitetaan matalasta lämpötilasta, jotta sisäinen ydin alkaisi muodostumaan, jota sitten seuraa yksi tai useampi korkean lämpötilan vaihe, joiden tarkoituksena on kidepitoisuuden ja primaarisen kiteisen faasin tai vaiheiden kasvun edistäminen. Vaikka jotkut lasikoostumukset ovat itsestään nukleoituja, kuitenkin on yleistä käyttää tiettyjä nukleoituja aineita, kuten esimerkiksi metalleja, titanaatteja tai fluoreja. Niitä lisätään valmistettavaan erään ylentäkseen faasien erottumista ja edistämään sisäisen kiteisen ytimen muodostumista. Koska kiteytyminen tapahtuu korkealla viskositeetilla, niin esineiden muodot säilyvät yleensä pieninä tai kokonaan (<10%) kutistuvina tai muodonmuutoksina keraamin aikana. Sitä vastoin tavanomaiset keraamiset rungot kutistuvat tyypillisesti, jopa 40% polttamisen aikana. Tällä tavalla valmistettuihin kaupallisiin tuotteisiin kuuluvat kaukoputkipeilit, sileät keittotasot sekä keittiö- ja ruokailuvälineet. Lasikeramiikkaa voidaan valmistaa myös jauheprosessointimenetelmillä, joissa lasi massat sintrataan ja sitten kiteytetään. [22]

## 4. RTF-MENETELMÄ

### 4.1 Johdanto (RTF-menetelmä)

RTF eli (*eng.* “room temperature fabrication”) on menetelmä keraamien valmistamiseksi huoneenlämmössä. Teollisuudessa suuret lämpötilan tarpeet ovat suuri ongelma, ja useat tutkijat pyrkivät löytämään ratkaisuja tähän ongelmaan. Yksi helpoimmista ratkaisuista tähän ongelmaan olisi lämpötilan laskeminen, mutta lämpötilaa ei voida kuitenkaan vain yksistään muuttaa, ellei muuteta muitakin parametreja, kuten esimerkiksi partikkelien kokoa, painetta jne. Vedellä on suurin rooli RTF-menetelmässä, sillä vedellä yhdistetään materiaaleja yhteen. Taas lämpötila liittyy tähän siten, että vesi pitää saada haihtumaan tehokkaasti pois, jotta sidokset syntyisivät prosessissa käytettyjen aineitten kesken. Joitakin metallisia jauheita voidaan tiivistää huoneenlämmössä, kuten Al, Cu, Co, Fe ja Fe-Ti-seokset (316L, Inconel 600 ja Ti6AlV) ja tulenkestävät metallit, kuten Nb, Mo ja Ta [26].

#### 4.2 Esimerkkitutkimus

RTF menetelmää voidaan soveltaa useille materiaaleille, mutta tässä kappaleessa keskitytään täyskeraamikomposiittiin ja keraamiin, kuten esimerkiksi  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  eli litiummolybdaatti (LMO), jota on hyvin laajasti tutkittu Oulun yliopiston tieto- ja sähkötekniikan tiedekunnassa. Esimerkiksi kyseisessä tutkimuksessa “Improvements and Modifications to Room-Temperature Fabrication Method for Dielectric  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  Ceramics” tutkittiin, mitkä tekijät vaikuttavat  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  valmistukseen. Kyseisessä tutkimuksessa saatiin tulokseksi, että  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -keramiikan jälkikäsitteilylämpötilaa pystyttiin valitsemaan soveltuvaksi niihin liittyviin integroituihin materiaaleihin, kunhan prosessoinnin jälkeistä aikaa säädettiin riittävästi, jotta jäljelle jäävä vesi saataisiin haihdutettua pois. Tutkimuksessa tutkittiin myös partikkelien koon vaikutusta LMO valmistuksessa. Lisäksi tutkittiin, miten erilaisten lisäaineitten lisääminen vaikuttaa valmistuksessa. Esimerkiksi 1 GHz:llä huoneenlämpötilassa valmistettujen ja 120 °C:ssa jälkikäsiteltyjen  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -levyjen suhteellinen permittiivisyys koheni 6,4:sta 8,8:aan lisättyään 10 tilavuusprosenttia rutiili  $\text{TiO}_2$ :ta ja permittiivisyys nousi 9,7:aan asti, kun lisättiin 10 tilavuusprosenttia  $\text{BaTiO}_3$ :a. Lopuksi kyseisessä tutkimuksessa tultiin johtopäätökseen, että huoneenlämpötilassa valmistetun ja 120 °C:ssa jälkikäsitellyn  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -keramiikan dielektriset ominaisuudet paranivat lisäämällä jauheen hiukkaskokoa, näytteen tiivistyspainetta ja prosessoinnin jälkeistä aikaa. Nämä johtivat suurempaan tiheyteen ja jäännösveden poistumiseen  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  näytteessä. Tulokset viittaavat siihen, että huoneenlämpötilassa valmistetun ja 120 °C:ssa jälkikäsitellyn  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ -keramiikan dielektrisiä ominaisuuksia voidaan modifioida sopivilla lisäaineilla, jotka tarjoavat useita hyödyllisiä materiaaleja keraamisten ja polymeerien saumattomaan integrointiin. [27] Vuonna 2016 sama tutkimusryhmä Oulun yliopistosta teki lähes samanlaisen tutkimuksen käyttäen  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ :n vesiliukoisuutta hyväkseen, jossa massan tiivistys tapahtuu huoneenlämpötilassa, kun näytettä puristetaan kasaan ja sitä seuraa jatkojalostus 120 °C:ssa jäännösveden poistamiseksi. Saman aikaisesti kyseisessä tutkimuksessa tarkkaillaan rutiili- $\text{TiO}_2$  kasvatusta 10:stä 30:aan tilavuusprosenttiin ja miten rutiilin lisäys vaikuttaa aineen eri parametreihin, kuten sen permittiivisyyteen, häviötangentin arvot jne (taulukko 1). [28]

Taulukko 1. [28]

Taulukkoon 1 on koottu kaikki tutkimuksessa  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{TiO}_2$  saadut keraamikomposiittien tiheydet ja mikroaaltouunien dielektriset ominaisuudet. [28]

Rutiilin tilavuus, % $\text{TiO}_2$	Näytteen ominais-paino (g/cm)	Teoreettinen tiheys, %	Mitattu taajuus f (GHz)	$\epsilon_r$	$\tan \delta$	$\text{TC}_{\epsilon_r}$ (ppm/°C)
0	2,83	93	9,50	5,1	0,0004	320
10	2,82	89	9,42	6,9	0,0011	180
15	2,83	88	9,41	7,2	0,0020	125
20	2,88	88	9,22	8,7	0,0023	20
25	2,88	86	9,13	9,5	0,0027	-85
30	2,90	86	9,10	10,1	0,0038	-170



### 4.3 Lämpötilan tuomat haasteet ja haasteiden ratkaisut

Koska suurella osalla aineista on suuret sulamispisteet, niin sen seurauksena on pyritty löytämään vaihtoehtoisia ratkaisuja korkeisiin prosessointilämpötiloihin liittyviin ongelmiin. Ratkaisuna on esimerkiksi käytetty lisäämällä matalassa lämpötilassa sulavia oksideja ja lasia sintraamisen mahdollistamiseksi lämpötilassa 600–800 °C. Ongelmana tässä tavassa on, että tällaisten lisäaineiden tyypillisesti suuri tilavuusosa heikentää kyseisten aineitten mekaanisia ja pietsosähköisiä ominaisuuksia [29]. Tällä hetkelle ei ole kunnollisia vaihtoehtoisia materiaaleja polymeereista ja polymeerikeraamisista komposiiteista, jotka perustuvat pietsosähköisyyteen, jotka itse sitten voisivat tarjota todella matalan lämpötilan prosessoinnin aikana. Kyseisillä aineilla haittapuolena on, että niillä on vain kohtalainen toiminnallinen suorituskyky ja niiden mekaaniset ominaisuudet eroavat suuresti keraamisten materiaalien ominaisuuksista [30, 31]. [32]

Toinen lähestymistapa keraamisten pietsosähköisten tuotteiden tuottamiseksi matalissa lämpötiloissa, mutta ei ihan huoneen lämmössä perustuu märkäkemiallisiin reaktioihin, joita kutsutaan myös pehmeiden liuosten prosessoimiseksi eli (*eng.* ”soft solution processing”). Märkäkemiallisissa reaktioissa käytetään orgaanisia esiasteita, jotka levitetään ja kerrostetaan muodostaakseen pietsosähköisiä ohutkalvoja substraateille sähkökemiallisten keinojen, sol-geelien ja hydrotermien avulla [33, 34]. Vaikka viime vuosien aikana on osoitettu useita erilaisia ohutkalvokoostumuksia, mielivaltaisten muotoisten irtomateriaalien valmistusta ei ole vielä tähän asti kehitetty. [32]

Esimerkiksi epäorgaaninen metallioksidi, joka muodostetaan sol-geelistä, vaatii hehkutusvaiheen riittävän korkeassa lämpötilassa. Korkea lämpötila estää näitten aineitten yhdistämisen polymeerisubstraatteihin, joita käytetään korkean suorituskyvyn joustavassa elektroniikassa. Tämän takia joustavan, laajamittaisen, liuoskäsitellyn metallioksidi elektroniikan täysimääräiseksi toteuttamiseksi on tärkeää ymmärtää itse kemia, joka liittyy sol-geeli metallioksidin muodostumiseen. Lisäksi pitää soveltaa tietämystä alhaisen lämpötilan synteesistä dielektrisissä kalvoissa, jotka ovat yhteensopivia joustavien polymeerisubstraattien kanssa. [30]

### 4.4 RTF-menetelmän potentiaalisuus

Vaikka RTF-menetelmä ei ole hyvin uusi menetelmä, ei RTF-menetelmästä ole paljoa kirjoitettu eikä siitä ole tehty monia tutkimuksia. Suurin osa teoksista, joissa puhutaan RTF-menetelmässä ei itsestään keskitytä itse RTF-menetelmään syvällisesti, vaan se on pikemmin pieni lyhyt tai yksittäinen välivaihe isoa kokonaista työtä. Kuitenkin kyseinen menetelmä aivan varmasti tulee kehittymään erittäin nopeaan tahtiin tulevaisuudessa. Syy siihen, miksi se tulee kehittymään tulevaisuudessa on, että tuotannossa jatkuvasti pyritään pienempiin kuluihin. Kuluilla tässä tarkoitetaan energian käyttöä eli tuotannossa tarvittavan sähköön kulutusta. Jotta eri materiaalin jauheet saataisiin sidottua yhteen kiinteäksi kappaleeksi, pitää jauheet kuumentaa korkeissa lämpötiloissa, jotta partikkelien pinnat sulavat sopivan verran tarttuakseen toisiinsa kiinni. Tällä hetkellä jauheet sidotaan yhteen sintraamalla ja matalan lämpötilan sintrauksella. Kun verrataan kyseisten menetelmien lämpötiloja (taulukko 2) RTF-menetelmään tarvittavaan

lämpötilaan niin huomataan, että kylmä sintraus on lähimpänä RTF-menetelmän lämpötilaa. Samalla korkeaan lämpötilan tarpeeseen liittyy useita ongelmia, kuten ei-toivotut diffuusioid, materiaalien haihtuminen, jotkin materiaalit ei kelpaa kuten polymeerit ja orgaaniset aineet, iso ajan tarve osien sulamiseen jne. Toinen tärkeä syy, miksi RTF-menetelmällä on suuri potentiaali tulevaisuudessa johtuu siitä, että sen teoreettisesti voi tehdä ilman mitään kalliita laitteita ihan normaalissa laboratorio tiloissa. Itse RTF-menetelmällä voidaan luoda esimerkiksi aurinkokennoja [35] ja ohutkalvotransistoreja [36], jotka ovat hyvin laajasti tutkittuja, rahoitettuja ja tuotettuja tuotteita.

Taulukko 2.

Alapuolella olevaan taulukkoon on taulukoitu eri menetelmien nimiä, sekä niissä käytettäviä lämpötiloja.

<b>Menetelmän nimi suomeksi:</b>	Sintraus	LTCC-valmistus	Upside-down menetelmä	Kylmä sintraus	Huoneenlämpöinen valmistus
<b>Menetelmän nimi englanniksi:</b>	Sintering	LTCC-manufacturing	Upside-down method	Cold sintering	Room Temperature Fabrication (RTF)
<b>Käytetty lämpötila:</b>	800-1300 °C	500-800 °C	20-350 °C	25-300 °C	22-120 °C

## 5. KYLMÄSINTRAUS

### 5.1 Johdanto (kylmäsintraus)

Keramiikan prosessointitekniikoita on kehitetty vuosisatojen ajan, jo jopa myöhäispaleoliittisen kauden jälkeen [37, 38, 39]. Keraamisen prosessoinnin pitkän kehityshistorian aikana lämmitystä on käytetty ja käytetään vieläkin dominoivana energianlähteenä tiivistyksessä [40]. Itse tiivistyksessä liikkeellepanevana voimana toimii Gibbsin vapaaenergia, jota pitää pienentää tiivistyksen aikana [40]. Perinteisissä sintrauksissa käytetty sintrauslämpötila on noin 50-75 % keraamisen aineitten sulamispisteissä [40]. Koska suurimalla osalla keraamisista aineista on korkeat sulamispisteet, niin sintrauksissa käytetty lämpötila on tyypillisesti 1000 °C:n yläpuolella [39, 41 42]. Sen lisäksi, että vaaditaan isoja lämpötiloja, niin tarvitaan myös pitkiä kuivumisaikoja hitaan kiinteän diffuusioprosessin takia, joka yleensä kestää useita tunteja tai jopa päiviäkin. Korkea lämpötila ja pitkät valmistusajat voivat aiheuttaa tiivistymiseen liittyviä ongelmia, mukaan lukien vääntymisen, ylikuumenemisen, polymorfiset muutokset ja alkuaineitten haihtumisen, joilla on haitallisia vaikutuksia keraamisen tuotteiden ominaisuuksiin ja rakenteisiin. Kiteiden liiallinen kasvu voi johtua ylikuumenemisesta, joka taas voi johtaa keraamisen rakenteen mekaanisen lujuuden laskuun ja muutoksiin eri toiminnallisissa ominaisuuksissa. Yleisin ongelma on kuitenkin

alkuaineitten haihtuminen keraamisista aineista, jotka sisältävät haihtuvia alkuaineita, kuten esimerkiksi Na, Pb, Li, Bi ja K. [40]

### ***5.2 Kylmäsintrauksen kehittyminen***

Ensimmäinen artikkeli liittyen kylmäsintraukseen oli julkaistu jo vuonna 1979. Silloin Gutmans ja Rabkin julkaisivat artikkelin nimeltä ”Cold sintering under high pressure”. Vuonna 2009 Grossin et al valmisti kiteistä apatiittia 200 celsius asteen lämmössä ja paineen avulla. Myöhemmin vuonna 2014 Kähäri et al julkaisi Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>:llä tehtyjä tutkimustuloksia. Sitten vuonna 2016 Randall et al teki oman työnsä näiden pohjalta ja nimesi sen CSP (*eng.* cold sintering processing) eli kylmäsintraus prosessoinniksi [41].

### ***5.3 Valmistusvaiheet***

Itse kylmäsintrauksella tarkoitetaan matalan lämpötilan sintrausmenetelmää, jossa käytetään väliaikaista vesiliuosta ja painetta hyväksi [37, 38, 43]. CSP:ssä epäorgaanista jauhetta tiivistetään lyhytaikaisen nestefaasin läsnä ollessa, joka on tyypillisesti välillä 1-10 tilavuusprosenttia [37, 43]. Tyypillisin neste, jota käytetään kylmäsintrauksessa on vesi [37]. Muitakin orgaanisia ja ionisia nesteitä voidaan käyttää kyseisessä prosessissa [37, 44]. Myöhemmin kostea jauhe lastataan tavanomaiseen pellettimuottiin, johon kohdistetaan mekaanista voimaa ja lämpöä. Paine on tyypillisesti suuruus luokkaa 100 - 500 MPa ja lämpötila on 25-300 °C [37, 39, 40, 42]. Joissakin tapauksissa käytetty paine voidaan kokonaan poistaa [40]. Paineen ja lämpötilan käytön optimaaliset nopeudet ja ajat ovat kuitenkin materiaalikohtaisia [40]. CSP:n tarkoituksena on valmistaa keraamisia materiaaleja, joilla on erittäin korkea tiheys ja ne voidaan valmistaa 300 °C:ssa lyhyessä ajassa noin yhdessä tunnissa [37, 40, 43]. Kylmäsintrausta kutsutaan myös liukenemis-saostumisprosessiksi [41]. Itsehän kylmäsintraus koostuu neljästä keskeisestä prosessointimuuttujasta, jotka ovat liuotin, lämpötila, paine ja aika [41, 44].

### ***5.4 Valmistusvaiheet tarkemmin***

Kylmäsintrauksen ensimmäinen vaihe on kostutus. Kyseisessä vaiheessa keraamisten hiukkasten pinnalle johdetaan sopiva määrä vesiliuosta, jotta pinta saataisiin kosteaksi homogeenisesti ja luodakseen nestemäinen pinta hiukkasten ympärille. Nestemäisen liuoksen tarkoituksena on mahdollistaa hiukkasten terävien pintojen paikallinen liukeneminen ja toimia voiteluaineena edistääkseen hiukkasten uudelleenjärjestäytymistä ja liukumista toisten hiukkasten suhteen uudessa rakenteessa. Itse hiukkasten tiivistäminen ulkoisella paineella edesauttaa nestemäisen liuoksen uudelleenjakautumista nopeammin, jolloin myös nestemäinen faasi täyttyy hiukkasten välisissä välitiloissa [40, 44]. CSP:n toisessa vaiheessa tapahtuu liukenemista, saostumista ja kiteiden kasvua, sekä mukaan lukien myös nestemäisen faasin poistumista hiukkasten välitiloista, kun se lämpötilan vaikutuksesta haihtuu. Lämpötila taas on tässä tilanteessa korkeampi kuin vesiliuoksen kiehumislämpötila. Nestemäisen faasin haihtumisen mahdollistaa ylikylläisen tilan partikkeleiden välisissä tiloissa, ja kemiallisen potentiaalin kosketusalueella, joka on suurempi kuin kidekohdissa [39]. Tämän ansiosta liuenneet yhdisteet sekä atomilajit saostuvat tietyille kidepaikoille, joka taas vaikuttaa keraamin tiivistymiseen kyseisessä prosessissa. Sen lisäksi, että on hyvin kiteytyneitä rakenteita

kidepuolilla, niin on myös todennäköisesti muodostunut ei-tasapainoisia faaseja, kuten metastabiili yhdisteitä ja lasifaaseja. Syynä tällaiselle käyttäytymiselle on, että nukleonipitoisuus on metastabiilissa faasissa korkeampi kuin tilanteessa, jossa faasi on stabiili. Kyseissä tapauksessa ylikyllästetystä liuksesta syntyy vähemmän stabiilin amorfisen faasi, jolloin se jatkaa kiteytymisen tukahduttamista. Tällainen tilanne ei taas ole ideaalinen energia kulutuksen kannalta. [40]

### 5.5 Haasteet

Kylmäsintrauksella on olemassa haasteita, niin tieteellisesti kuin myös teollisuudessa. Ensinnäkin hyvin vähän tiedetään paineen, lämpötilan ja ionien vaikutuksesta aineen käyttäytymiseen, kun aine on liuenneena nesteeseen. Jotta jatkossa kylmäsintrausmenetelmää voitaisiin kehittää, niin pitää tarkastella monien pienien tekijöiden vaikutusta prosesseihin. Tällä hetkellä vain osalla materiaaleista tiedetään esimerkiksi hiukkasten koosta, hiukkasten morfologiasta, hiukkaskokojakaumasta, paineen levitysnopeudesta ja nestefaasin viskositeettisuudesta, mutta suurimmalle osalle aineista sitä ei vielä tiedetä. Esimerkiksi erittäin heikosti liukenevat binaarioksidit, kuten  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , kolmiarvoiset yhdisteet, joilla on hyvin erilaiset kationiliukoisuudet, kuten  $\text{LaNbO}_3$ , ja yhdisteet, joilla on erittäin vakaat hydroksidit tai karbonaatit, kuten  $\text{MgO}$  ja  $\text{CaO}$ , tarjoavat vastaavasti merkittäviä käsittelyhaasteita tutkijoille ja tuotekehittäjille. [37]

Vaikka perinteiselle sintraukselle on olemassa jo valmiiksi luotuja infrastruktuureja, niin ei kylmäsintraukselle ole vielä niitä tehty, joten sen pääseminen teollisuuteen kestää vielä jonkin aikaa. Alkuperäisten kokeilujen perusteella on myös selvää, että investointeja tarvitaan jatkossakin kylmäsintrauksen instrumentointiin, etenkin skaalattavien menetelmien kehittämiseen. [37]

### 5.6 Hyödyt

Kylmäsintrauksella on monia etuja perinteisiin menetelmiin verrattuna. Ensinnäkin ei tarvita korkeita sintrauslämpötiloja. Pieni lämpötila pienentää energiankulutusta hyvinkin paljon [42], jolloin rahallisesti se on edullista. Koska esimerkiksi erittäin matalassa sintrauslämpötilassa käytetään noin  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , voidaan useita orgaanisia ja epäorgaanisia komponentteja valmistaa yhdessä vaiheessa [37], sillä matalat lämpötilat ovat yhdensopivia useiden polymeerien valmistuksien kanssa. Esimerkiksi keraamiset ja polymeerikomposiitit voidaan helposti tuottaa kylmäsintrauksella [39]. Koska CSP-menetelmässä ei vaadita suuria lämpötiloja, niin voidaan kokeet tehdä yksinkertaisilla asetuilla ilman suuria ja kalliita laitteita.

Vaikka kylmäsintraus on suhteellisen uusi valmistusmenetelmä, niin avaa se uusia mahdollisuuksia keramiikan valmistukseen. Kylmäsintrausmenetelmällä voidaan yhdistää materiaaleja, jotka normaalisti tiheässä muodossa reagoivat kemiallisesti aiemmin, hajoavat tai haihtuvat, jolloin niiden käyttö olisi melko mahdotonta. Tämä on luonut hyvän mahdollisuuden kehittää ainutlaatuisia irtomateriaaleja, paksukalvoja ja monikerrosmateriaaleja sekä kalvoja. Valmistettaessa näitä rakenteita ja materiaaleja voidaan käyttää raaka-aineina epäorgaanisia aineita, nanomateriaaleja, biomateriaaleja, erilaisia polymeereja, 2-D materiaaleja, nestekiteitä, fosforeita, organometalliset

kehykset eli MOF jne. Samalla voidaan myös luoda uusia monitoiminnallisuuksia uusissa komposiitti- ja laitemalleissa. Kylmäsintrausta pyritään kehittämään jatkuvasti ja sen eteen on tehty jo paljon. Useilla teknologia-alueilla ja sovelluksilla on isoja potentiaalisia kohteita kylmäsintraukselle (taulukko 3). [37]

Taulukko 3. [37]

Alapuolella olevassa taulukossa on esitettyä potentiaalisia kohteita kylmäsintraukselle.

<b>Elektronikeraamit</b>	<b>Mekaaniset</b>	<b>Refraktoriset/Kuumuutta kestävät materiaalit</b>
Kemialliset anturit	Hioma-aineet	Arkkitehtuuriset keraamit
Lämpösähköisyys	Laakerit	Lasit
Sähkökemialliset solut	Suodattimet	Posliinit
Magneettiset muuntajat ja induktorit	Keraamiset-metalli tiivistet	-
Joustava elektroniikka	Eristeet	-
Aurinkokennot	Elektroniputket	-
Monikerroksiset passiiviset komponentit	-	-
Pietsosähköisyys	-	-
Termistorit ja varistorit	-	-

Kylmä sintraus voi tarjota uusia lähestymistapoja hiukkasrajarakenteen suunnittelussa. Sovelluksien kiinnostus sisältää estekerroskondensaattorit, joilla on melko suuret permittiivisyydet. Tämän tyyppisillä sähkökeraameilla on voimakkaat kontrasti johtavuudet hiukkasten sisäpintojen ja hiukkasten ulkopintojen kesken, jotka tyypillisesti hyötyvät nanomittakaavan mikrorakenteista. Kylmässä sintrauksessa käytetty pieni lämpötila voi edesauttaa mikrorakennetta, joka suosii pieniä kokoja ja minimoi kemialliset vuorovaikutukset, sekä säilyttää alkuperäisten jauheiden ominaisuudet. Täten voidaan valmistaa komposiitteja, joilla on muokatut dielektriset ja magneettiset ominaisuudet. [37]

## 6. UPSIDE-DOWN MENETELMÄ

### 6.1 Mahdolliset materiaalit ja hyödyt

Upside-down menetelmä on uusi menetelmä, joka on kehitetty Oulun yliopistossa. Tällä hetkellä useiden aineiden, kuten keraamien ja metallien integroiminen muihin materiaaleihin on haastavaa, sillä sulamislämpötilat ovat hyvin korkeita. Sintrauksessa lämpötilat voivat olla suuruusluokkaa 900-1450 °C, joka taas tyypillisesti johtaa ei haluttuihin ominaisuuksiin, diffuusioihin ja reaktioihin. Tähän ongelmaan on pyritty löytämään ratkaisua RTF-menetelmällä, jossa pyritään käyttämään matalia lämpötiloja yhdistääkseen eri jauhe aineita yhteen. Tästä taas on kehitetty upside-down menetelmä, jossa taas voidaan monet epäorgaaniset materiaalit tiivistää erittäin alhaisissa

lämpötiloissa  $<300\text{ }^{\circ}\text{C}$  tai jopa huoneenlämpötilassa lyhytaikaisen nestefaasin ja paineen ollessa läsnä. Koska upside-down menetelmässä tarvitaan erittäin matalaa lämpötilaa, niin voidaan kyseisessä menetelmässä käyttää materiaaleina polymeereja, muita orgaanisia materiaaleja, sekä keraameja, metalleja jne. Matalan lämpötilan ja suorituskäytönsä ansiosta upside-down menetelmä tuo mukanaan monia etuja, kuten huomattavasti alhaisemmat energiankulutukset ja kustannukset, mahdollisuuden tiivistää keraameja ja yhdistää keraameja toisten materiaalien kesken, kuten esimerkiksi metallien ja polymeerien kanssa.

## 6.2 Välivaiheet

Upside-down menetelmässä käytetään hyväksi samanaikaisesti matalaa lämpötilaa ja painetta muodostettaessa kiinteitä ja yhtenäisiä pellettejä. Kyseinen valmistusmenetelmä koostuu neljästä välivaiheista. Ensimmäisessä vaiheessa valmistellaan jauheet. Eli kyseisessä vaiheessa esimerkiksi valmistetaan sintrauksella pelletti, joka sitten murskataan hydraulisen paineen alaisuudessa, jonka jälkeen saatu materiaali siivilöidään halutun kokoiseksi jauheeksi [45]. Seuraavassa vaiheessa valmistetut ja punnitut jauheet sekoitetaan keskenään esimerkiksi sideaineen kylläisellä vesiliuoksella tai jonkin muun sidosaaineen avustuksella. Kolmannessa vaiheessa taas jauheet pakataan tiiviisti teräsmuottiin, joka taas laitetaan puristimeen, jossa puristettava kappale on sitten paineen ja lämpötilan vaikutuksessa tietyn ajan. Mutta esimerkiksi litiummolybdaatilla eli LMO-sideaineella lämmitysvaihe tehdään vasta puristuksen jälkeen. Eli lämmitysvaihe voidaan tehdä ilman muottia. Viimeisessä vaiheessa annetaan muodostuneen pelletin jäähtyä, jonka jälkeen tehdään elektrodi kerros ja pelletti laitetaan uuniin.

## 6.3 Lopputulos ja rakenne

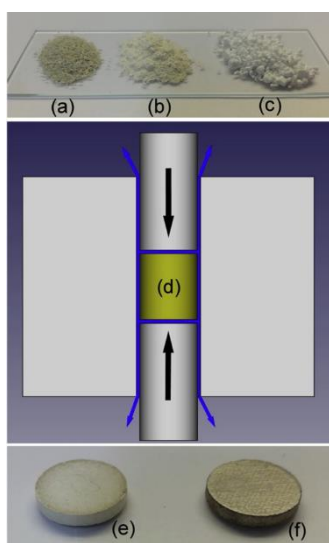
Kun tehdään pellettejä upside-down menetelmällä, niin materiaaleja, joita siinä käytetään ovat jauhemaisina (kuva 7). Sidottava materiaali ja pieni määrä LMO:ta sekoitetaan partikkelikooltaan hallittuina jauheina yhteen. Tähän sitten lisätään pieni määrä kylläistä LMO:n vesiliuosta. Näin muodostuu pastamainen massa, joka laitetaan muottiin. [45] Kun käytetään jauheita, niin ne sisältävät tietyn kokoisia hiukkasia, jotka voivat olla esimerkiksi muutamia mikrometrejä, kymmeniä mikrometrejä tai jopa satojen mikrometrien suuruus luokkaa [46]. Lämpötilan ja puristuksen alaisuudessa hiukkaset järjestäytyvät uudelleen, jolloin hiukkaset muodostavat uuden kiteisen rakenteen keskenään [45], joka taas muodostaa tulevan pelletin (kuva 7). Uudessa muodostuneessa kiteisessä faasissa vesi ja muut nestemäiset aineet haihtuvat pois lämpötilan vaikutuksesta [45, 46]. Nesteitten haihduttua pois jää uuteen kiteiseen rakenteeseen kiinteitä hiukkasia, jotka ovat sulautuneet yhteen. Tyypillisesti rakenne on kuten (kuvissa 8, 9 ja 10). Rakenteessa eri kokoiset hiukkaset ovat epämääräisessä järjestyksessä. Upside-down menetelmän avulla valmistetun pelletin rakenteessa suuremman kokoisia hiukkasia ympäröi pienemmän kokoiset hiukkaset. Hiukkasten välille ei täytetty kohdat täyttyvät nestemäisen faasin avustuksen. Kun kyseiset nestemäiset faasit altistuvat lämmölle ja paineelle, niin vesi/neste haihtuu, jolloin hiukkaset tiivistyvät tiukempaan paukkaustiheyteen, jolla on kiteinen rakenne (kuva 7) [46].

Upside-down menetelmässä muodostuva uusi kiteinen rakenne ei ole tasainen pelletissä. Muodostuneessa kiinteessä rakenteessa on halkeamia, sekä erilaisia epämuodostumia ja

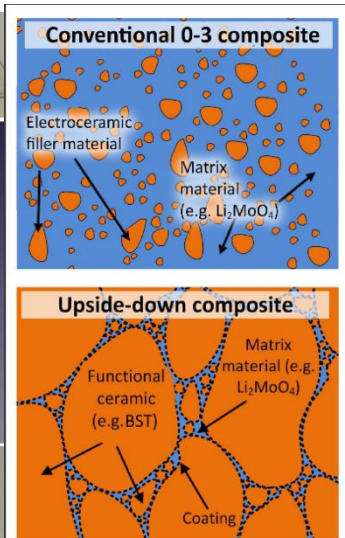
huokoisuutta. Kyseiset huokoiset kohdat syntyvät, kun paineen ja lämpötilan alaisuudessa sidosaineet alkavat haihtumaan pois [45, 46], jolloin massan määrä alkaa pieneneään. Toinen syy, miksi sellaisia kohtia syntyy voi johtua siitä, että ison kokoiset partikkelit halkeilevat niitten heikoista kohdista paineen alaisuudesta. Tyypillisesti epämuodostuneet kohdat ovat isojen partikkelien välissä (kuva 10), joita pienemmät partikkelit pyrkivät täyttämään.

#### 6.4 Partikkelikoon vaikutus

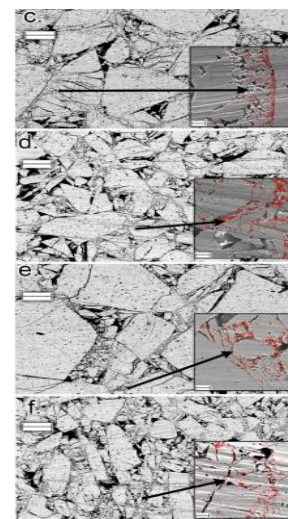
Esimerkiksi tutkimuksessa [45] käytettiin BST jauhetta, jotka jaettiin kahteen eri partikkeli koko ryhmään 63–180  $\mu\text{m}$  ja 180–425  $\mu\text{m}$ . Lisäksi tehtiin LMO saostuminen, jossa käytettiin LMO:n vesiliuosta BST partikkelien pintakäsittelyssä. Lopuksi kyseisessä tutkimuksessa, kun kaikki jauheet oli valmistettu, niin pintakäsittely suoritettiin kahdelle BST-jauhesarjalle, joiden hiukkaskoko oli 63–180 ja 180–425  $\mu\text{m}$ , joiden ominaisuuksia sitten verrattiin käsittelemättömiin. Eli lopputuloksena saatiin yhteensä neljä näytettä. [45] Tutkimuksessa huomattiin, että pintakäsittelyillä näytteillä oli paremmat suhteelliset permittiivisyydet ja  $\tan \delta$ . Lisäksi huomattiin pienemmistä partikkeleista tehdyillä näytteillä olevan huonommat sähköiset ominaisuudet kuin näytteillä, joissa käytettiin paljon isomman kokoisia partikkeleja. Vielä oli huomattu, että näytteiden sähköisten ominaisuuksien erot ovat paljon isompia pienillä taajuuksilla, kuin isommilla taajuuksilla. [45]



Kuva 7. [46]

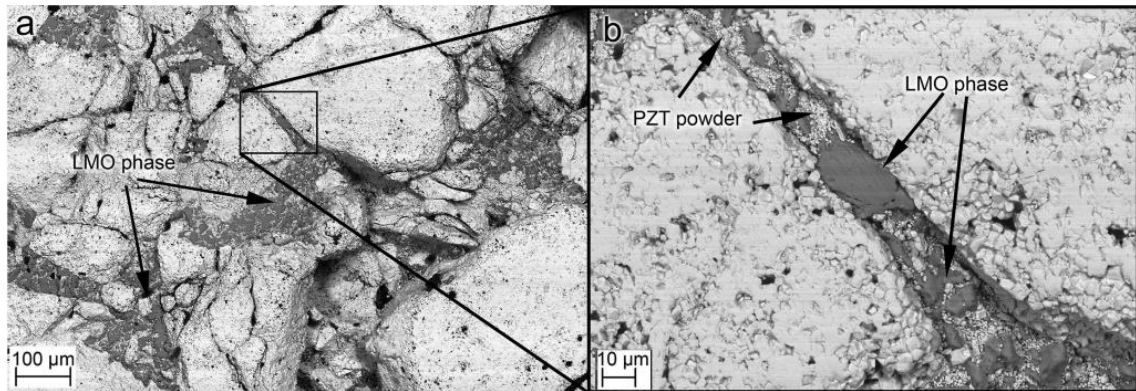


Kuva 8. [45]



Kuva 9. [45]

Vasemmanpuoleisessa kuvassa 7 on esitettyä, miten puristus tapahtuu. Samassa kuvassa on myös esitettyä alkutilanteessa käytetyt jauheet a, b ja c, jotka oli myöhemmin upside-down menetelmällä puristettu pelleteiksi e ja f. Keskimmäisessä kuvassa 8 on taas esitettyä, miten materiaalit muodostavat uuden komposiittirakenteen upside-down menetelmässä. Kuvassa 9 on taas esitettyä neljä kappaletta FESEM kuvaa. [45, 46]



Kuva 10. [46]

FESEM kuvat, jossa kuva a on mitta-asteikolla 100 µm ja kuva b 10 µm. Kuussa a näkyy kuinka pienet PZT partikkelit ympäröivät suuremman koikoisia PZT partikkeleja. Samalla kyseisessä kuvassa näkyy LMO saostuminen. Tarkennetussa kuvassa b näkyy kaksi iso PZT partikkelia, joiden sauma on täytetty pienemmillä partikkeleilla ja LMO sidosaineella. [46]

## 7. HARJOITUSTYÖN TYÖVAIHEET

### 7.1 Pellettien valmistus

Pellettien valmistus aloitettiin punnitsemalla ostotavarasta muokattua ja partikkelikokoon 63-180 µm suodatettua PZ29 lyijy zirkonium titanaatti jauhetta (Meggit Ferroperm-piezoceramics) yhden gramman verran metalliseen kuppiin, jonka jälkeen geeli-prekursoria punnittiin 0.2 grammaa. Tämän jälkeen kyseiset aineet sekoitettiin hyvin keskenään, jotta koostumus olisi tasainen. Sekoituksen jälkeen laitettiin ainemassa teräksiseen muottiin, joka sitten laitettiin prässäin. Heti alussa asetettiin prässäin paineeksi 20 kN, jonka jälkeen alettiin asettamaan tarvittavaa lämpötilaa. Prässissä lämpötilan muutokset tehtiin kolmessa vaiheessa.

Ensimmäisessä vaiheessa lämpötila oli 150 °C, jonka pituus oli noin 30 minuutin ajan. Kun ensimmäinen kuumennusvaihe oli ohi, niin siirryttiin toiseen kuumennusvaiheeseen, jossa lämpötilaksi näytteille 1, 2 ja 3 asetettiin 360 °C, näytteille 4 ja 5 asetettiin 250 °C, näytteillä 6 ja 7 (250 °C), näytteille 8 ja 9 (300 °C), näytteille 10 ja 11 (275 °C) ja näytteille 14, 15 ja 16 (325 °C). Toisen kuumennusvaiheen pituus oli 15-20 minuuttia, jonka tarkoituksena oli antaa paineen stabiloitua ennen kolmatta vaihetta. Kolmannessa vaiheessa annettiin kyseisten näytteiden olla yhden tunnin ajan kuumennusvaiheen kaksi lämpötiloilla. Kun tunti oli kulunut, annettiin näytteiden olla vielä prässissä paineen alaisuudessa ennen kuin lämpötila oli laskenut 90-100 °C. Kun lämpötila oli laskenut, otettiin näytteet pois prässistä ja ulos teräksisestä muotista.

Harjoitustyössä oli myös tehty näytteet 12 ja 13, mutta kyseiset näytteet tehtiin vähäsen eri tavalla kuin muut edellä mainitut näytteet. Ensinnäkin kummassakin näytteessä



käytettiin samaa jauhetta ja geeli-prekursoria, kuten muissakin näytteissä, jotka myöhemmin laitettiin teräksiseen muottiin. Aluksi prässin annettiin lämmitä 200 °C asti, jonka jälkeen kyseiset näytteet laitettiin 45 minuutiksi prässäin (20 kN). Tämän jälkeen pelletit 12 ja 13 otettiin ulos muotista, jonka jälkeen ne laitettiin toiseen uuniin yhdeksi tunniksi 350 °C.

## ***7.2 Mittojen mittaaminen ja talteen otto***

Heti aluksi vasta valmistetut pelletit punnittiin vaa'alla ja niitten leveys, sekä paksuus mitattiin mikrometriruuville tiheyslaskelmia varten. Kun oli otettu kaikki tarvittavat mitat, tehtiin kaikille näytteille hopeakerros kummallekin puolelle, joka toimii elektrodin kerroksena. Hopeamusteena käytettiin tässä harjoitustyössä (DuPont 5064H, DuPont Microcircuit Materials, Research Triangle Park, NC). Tehtäessä elektrodikerrosta laitettiin valmistetut pelletit kuivumaan laboratoriuuniin 15 minuutiksi per puoli 120 celsiusasteeseen. Lopuksi vielä hiottiin näytteiden reunoja pikkuisen poistaakseen kaikki ylimääräinen hopeapasta.

Elektrodikerroksen valmistusvaiheen jälkeen oli mittausvaiheen aika. Mutta ennen kuin mittaukset pystyttiin aloittamaan, piti tehdä kalibrointi LCR-mittarille. Itse kalibroitisarjan jälkeen kukin pelletti asetettiin vuorotellen mitattavaksi kahden kullatun teräsneulan väliin. Mittauksien tarkoituksena oli mitata pellettien kapasitanssit, häviötangentit ja permittiivisyydet. Tämä kaikki tehtiin käyttämällä LCR-mittaria (Hewlett-Packard 4284A, Agilent Technologies, USA). Kaikkien mitattujen pellettien kapasitanssit,  $\tan D$  eli häviötangentit sekä permittiivisyydet mitattiin sekä tehtiin kuvaajat/diagrammit tulosten analysoimista varten.

# **8. TULOSTEN ANALYSOINTI JA POHDINTA**

## ***8.1 Johdanto (tulokset)***

Työssä valmistettiin koesarja pelleteistä samoista aineista eri lämpötiloilla, mutta saman paineen alaisuudessa. Kyseisen työn tarkoituksena oli löytää optimaalisen matala lämpötila, jolla voitaisiin valmistaa pellettejä, joilla olisi hyvät sähköiset ominaisuudet, sekä tutkittiin pellettien ominaisuuksia.

## ***8.2 Permittiivisyys***

Koesarjassa oli huomattu, että lämpötilan nostaminen 200>>360 °C paransi näytteiden permittiivisyyden arvoja. Vaikka permittiivisyys arvot paranivat, oli myös huomattu, että sen kasvu hidastui jatkuvasti. Lopuksi permittiivisyyden kasvu pysähtyikin kokonaan lämpötilassa 300 °C näytteillä 8 ja 9, jonka jälkeen permittiivisyys pysyikin vakiona näytteissä 1-3 (kuvaaja 1). Tehtäessä mittauksia LCR-mittarilla pienemmillä taajuuksilla oli huomattu, että permittiivisyys oli korkeimmillaan pienillä taajuuksilla. Taajuuden suureudessa kohti (1 MHz) oli permittiivisyys laskenut jatkuvasti alaspäin tasaista tahtia.

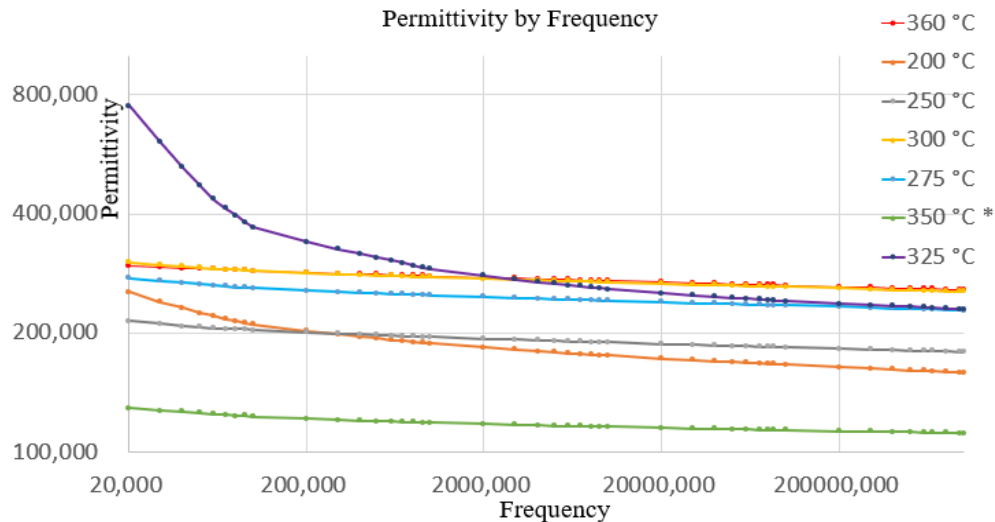
Kun lämpötilan vaikutusta näytteiden permittiivisyyteen tarkasteltiin, niin oli huomattu, että joillakin näytteistä oli keskenään samassa lämpötilassa erittäin isot erot permittiivisyydessä.

Ylipäättänsä tarkastellessa taulukon 4 permittiivisyyksiä on selvää, että samassa lämpötilassa valmistettujen näytteiden permittiivisyydet eroavat toisistaan jonkin verran, sillä on lähes mahdotonta saada aivan identtisiä arvoja kaikille näytteille. Itse erot voivat johtua ylipäättänsä siitä, että LCR-mittarilla on tietty virhemarginaalit, jotka vaikuttavat lopputuloksiin. Oletettavasti tärkein syy näytteiden väliseen vaihteluun on, että näytteissä on rakennevirheitä, kuten halkeamia, sekä materiaalin epähomogeenisuus vaikuttaa näytteiden permittiivisyyteen. Kolmas syy eroihin voi johtua siitä, että elektrodi kerros on tehty vähäsen huonosti, mutta jos se olisi tehty erittäin huonosti, niin se näkyisi selkeästi tuloksissa.

#### Taulukko 4.

Alla olevaan taulukkoon on koettu kaikkien harjoitustyössä tehtyjen näytteiden ominaispainot, tiheys % ja häviötangentti permittiivisyyden kanssa taajuudella 1 MHz. Itse taulukosta nähdään, ettei näytteiden sähköisten ominaisuuksien ero johdu näytteiden ominaispainosta eikä tiheyden eroista, sillä painot ja tiheydet ovat lähes samanlaisia kaikilla näytteillä.

Näytteen numero ja lämpötila (°C)	Ominais - paino (g/cm <sup>3</sup> )	Tiheys %	Tan D (1 MHz)	Permittiivisyys (1 MHz)
1 (360)	6,20	86,47	0,0191	258
2 (360)	6,11	85,22	0,0190	265
3 (360)	6,12	85,36	0,0187	249
4 (200)	6,16	85,91	0,0344	173
5 (200)	6,13	85,50	0,0187	145
6 (250)	6,23	86,89	0,0135	168
7 (250)	6,13	85,50	0,0223	190
8 (300)	6,16	85,91	0,0178	258
9 (300)	6,03	84,10	0,0205	251
10 (275)	6,11	85,22	0,0215	235
11 (275)	6,27	87,45	0,0185	221
12 (350)	6,02	83,96	0,0111	98,5
13 (350)	6,05	84,38	0,0129	125
14 (325)	6,28	87,59	0,0213	260
15 (325)	6,26	87,31	0,0331	215
16 (325)	6,36	88,70	0,0334	242

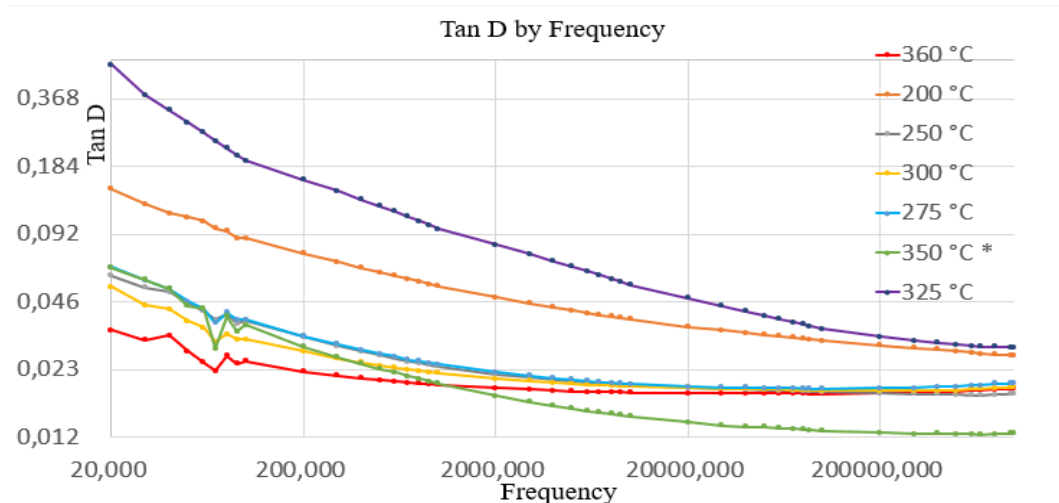


Kuvaaja 1.

Kuvaajassa 1 on esitettyä permittiivisyyden lasku 20 Hz >> 1 MHz lämpötila välillä 200–360 °C. Kuvaajasta nähdään suoraan, että lämpötilan nostaminen nostaa samalla permittiivisyyden tasoa ylös ennen kuin se nousee 300 °C asti, jonka jälkeen se pysyy vakiona. Paineen jättäminen näytteiden 12 ja 13 kuumennusvaiheessa 350 °C on merkattu merkillä \* lämpötilan perään kaikissa kuvaajissa.

### 8.3 Häviötangentti

Tuloksia analysoidessa oli huomattu, että häviötangentin suuruus pieneni samalla tavalla kuin permittiivisyydellä taajuuden suurettamiseksi kohti (1 MHz) suuruusluokkaa. Kuitenkin osalla pelleteistä tämä ei mennyt ihan niin loppuun asti. Osassa oli taas käynyt niin, että 60 kHz – 1 MHz taajuuksilla häviötangentti olikin lähtenyt nousemaan (kuvaaja 2). Muun muassa näytteillä 1, 2, 3, 6, 8, 9, 10, 11 ja 14 tan D:t olivat nousseet. Häviö tangentti ei noussut äärettömän paljon, mutta joillakin se nousi paljon enemmän kuin toisilla (kuvaaja 2). Nousun muutokset olivat suuruus luokkaa 0,006–0,109. Syy häviötangentin yhtäkkiseen nousuun voisi olla, että rakenteessa oli jotain vikoja tai jokin muu häiriö. Jos verrataan vain (1 MHz) kohtien häviötangentteja, niin heti huomataan taulukosta 4, että näytteillä 4, 15 ja 16 erittäin isot häviötangentit. Kyseisissä pelleteissä oletettavasti oli jonkinlainen rakennevirhe, sillä niiden häviötangentit olivat melkein 1.5-2 kertaiset verrattuna samoissa lämpötiloissa tehtyihin näytteisiin. Kun pellettien häviötangentteja verrattiin muihin näytteisiin, niin huomattiin häviötangentin vaihtelevan  $1,778 \times 10^{-2}$  -  $2,152 \times 10^{-2}$  välillä, joka taas tukee oletusta, että näytteissä 4, 15 ja 16 on tapahtunut rakennevirhe. Rakennevirheet olivat voineet syntyä puristusvaiheessa, jossa pelletit olivat paineen (20 kN) ja lämpötilan vaikutuksessa. Rakennevirheellä tässä siis tarkoitetaan, että pelleteissä on jonkinlainen halkeamia tai erilaisia huokoisuuksia tai epämuodostumia sen sisäisessä rakenteessa.



Kuvaaja 2.

Yläpuoleisessa kuvaajassa näkyy tan D:n käyttäytyminen 20 Hz – 1 MHz välillä. Häviötangentin nähdään laskevan taajuuden kohetessa.

#### 8.4 Lämpötilan vaikutus rakenteeseen

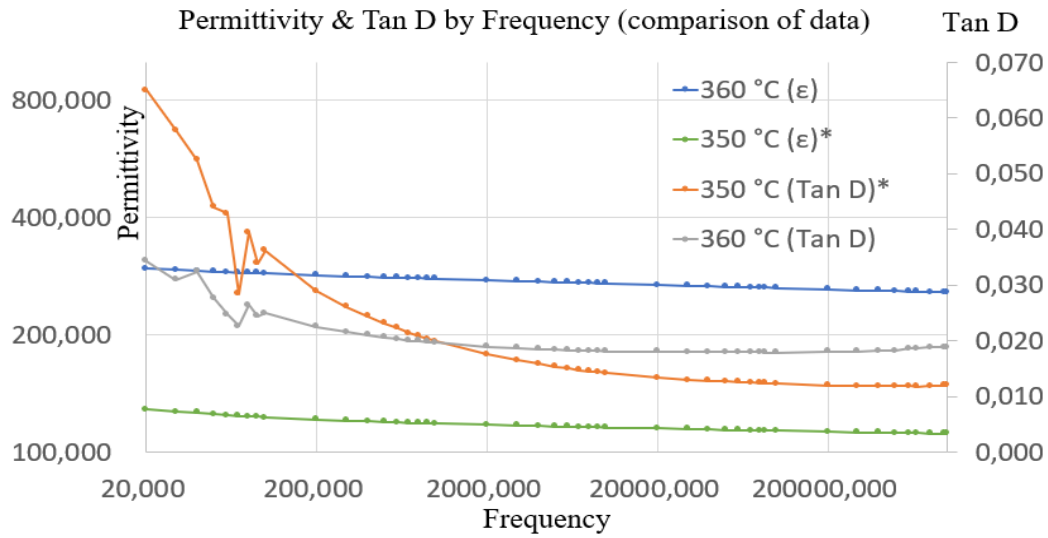
Tehtäessä pellettejä matalilla lämpötiloilla 200 °C ja 250 °C oli huomattu, että pellettien rakenne ei ollut riittävän luja. Ensinnäkin, kun pellettien pintaa rapsutti tai taputteli pöytää vasten, niin irtosi niitten pinnalta hyvinkin paljon kuivunutta materiaalia. Kun saman teki esimerkiksi näytteille, jotka oli valmistettu 300 °C ja 325 °C lämpötilassa, niin irtosi niittenkin pinnalta kuivettunutta materiaalia, mutta huomattavasti vähemmän kuin 200 °C ja 250 °C lämpötiloissa tehdyistä pelleteistä. Lisäksi yhdessä vaiheessa näyte kuusi jouduttiin tekemään kokonaan uudestaan, sillä käsitellessä kyseistä näytettä oli se lokahtanut keskeltä kahtia pudottuaan pöydälle noin 10-20 cm korkeudelta.

#### 8.5 Näytteet 12 ja 13 (testaus)

Normaalisti kolmannessa kuumennusvaiheessa upside-down menetelmässä oli käytetty painetta, mutta näytteissä 12 ja 13 ei tehty siten, vaan näytteet siirrettiin suoraan prässistä toiseen uuniin (350 °C), jossa ne olivat ilman painetta. Tarkoituksena oli tutkia voisiko laadukkaita pellettejä valmistaa nopeammin, jos joissakin vaiheissa oikaistaan. Eli tarkoituksena oli tutkia, miten paineen poisto vaikuttaa viimeisessä kuumennusvaiheessa.

Kuvaajista 2 ja 3 nähdään suoraan, että näytteillä 12 ja 13 oli aluksi erittäin korkea häviötangentti, joka sitten erittäin nopeastikin pieneni saavuttaessaan 1 MHz taajuuden. Pieni häviötangentti on hyvä asia, mutta kyseisillä näytteillä oli taas erittäin huonot permittiivisyydet. Itse asiassa kyseisillä näytteillä oli alhaisimmat permittiivisyydet kaikista näytteistä, jotka tehtiin upside-down menetelmällä koesarjassa (kuvaaja 2). Jotta näytteiden 12 ja 13 tulokset olisivat selkeämpiä, niin verrattiin niitä 1, 2 ja 3 näytteisiin kuvaajassa 3. Erot olivat huomattavia, kuten kuvaajassa näkyikin.

Analysoidessa tuloksia näytteistä 12 ja 13 tultiin siihen johtopäätökseen, ettei painetta voida jättää pois mistään kuumennusvaiheesta, vaan paineen pitää olla jatkuvasti läsnä kyseisen menetelmän jokaisessa kuumennus vaiheessa, sekä kolmannen kuumennusvaiheen jälkeisessä jäähdytys vaiheessa. Viimeisen eli kolmannen kuumennusvaiheen jälkeen annetaan lämpötilan laskea 100 °C, joka on tässä tapauksessa jäähdytys vaihe. Jos niin ei tehdä, vaan oikaistaan kuten tässä nyt oli tehty. Lopputuloksena on, että valmistetuilla pelleteillä sähköiset ominaisuudet ovat huonoja. Tämä taas oletettavasti johtuu siitä, että näytteet olivat huokoisia tai niissä oli häviöllistä amorfista rakennetta, joka johti näytteiden 12 ja 13 huonoihin tuloksiin (kuvaaja 3).



Kuvaaja 3.

Kuvaajassa 3 on esitettyä permittiivisyyden vertailu kuumennusvaihe 360 °C paineen 20 kN kanssa ja kuumennusvaihe 350 °C ilman painetta. Kyseisessä kuvaajassa on häviötangentin vertailu, josta nähdään, että ilman painetta olevilla näytteillä tan D on korkeampi alussa (pienillä taajuuksilla) verrattuna 360 °C näytteisiin. Lopussa kuitenkin huomataan näytteiden 350 °C häviötangentin epästabiilisuus korkeilla taajuuksilla verrattuna 360 °C näytteisiin. Tarkoituksena on demonstroida paineen tärkeys kuumennusvaiheissa.

### 8.6 Lopullinen johtopäätös ja arvio tuloksista

Työssä löydettiin sopiva lämpötila pellettien valmistukseen, joka oli 300 °C. Löytämällä matalampi lämpötila voidaan jatkossa säästää aikaa ja energian kulutusta pellettien valmistuksessa. Aikaa ainakin säästyy jäähdytys vaiheessa, sillä 300 °C >> 100 °C päästään nopeammin kuin 350 °C >> 100 °C. Lisäksi selvitettiin, että paine oli erityisen tärkeä kaikissa vaiheissa, joka todettiin kappaleessa 8.5. Kokonaisuudessa työssä onnistuttiin ja voidaan sanoa, että menetelmällä valmistetut pellettien sähköiset ominaisuudet olivat hyviä eikä hajontaa ollut paljon, sekä menetelmä oli erityisen luotettava.

Lisäksi voidaan todeta, että hyvän rakenteen saavuttamiseksi pelletteihin täytyy upside-down menetelmässä lämpötilan olla riittävän korkea, jotta työssä käytetty jauhe ja geeli-prekursori muodostaisivat yhtenäisen kiteisen rakenteen. Pitää kuitenkin muistaa, ettei saa ylittää upside-down menetelmässä käytettyjen aineitten sulamispisteitä. Muuten näytteet eivät onnistu, sillä materiaalien ominaisuudet muuttuvat, rakenne hajoaa, sulavat jne.

## 9. YHTEENVETO

Heti alussa käsiteltiin polymeeri-keraami ja lasikeraami komposiitti osioissa komposiittien käyttötarkoituksia, sähköisiä ja mekaanisia ominaisuuksia, rakenteita ja käsittelylämpötiloja läpi. Kyseisillä kappaleilla oli tarkoitus selvittää, miten komposiitteja ylipäättänsä voidaan hyödyntää elektroniikassa ja miten niitä voitaisiin valmistaa kylmäsintrauksella, RTF-menetelmällä ja upside-down menetelmällä.

Itse upside-down menetelmä aloitettiin menetelmän lyhyellä esityksellä, jonka jälkeen seurasi valmistusvaiheitten esittely. Valmistusvaiheitten jälkeen kerrottiin menetelmän päätekijöiden, kuten lämpötilan, paineen ja partikkelikoon tärkeydestä saadakseen halutut sähköiset ja mekaaniset ominaisuudet.

Upside-down menetelmän esittelyn jälkeen jatkettiin työosalla, jossa esiteltiin laboratoriossa tehdyt työvaiheet ja LCR-mittaukset. Myöhemmin saaduista mittauksista tehtiin taulukko, jossa oli esitettynä häviötangentti, permittiivisyys ja ominaispaino sekä tiheys  $\rho$ -%. Lisäksi piirrettiin kuvaajat permittiivisyyden ja  $\tan \delta$ :n laskusta 20 Hz – 1 MHz eri kuumennuslämpötiloilla. Lopuksi näistä tuloksista tehtiin johtopäätökset ja analysointi paineen tärkeydestä, pellettien rakenteesta, sekä tarvittavasta kuumennuslämpötilasta upside-down menetelmässä.

## 10. LÄHTEET

- [1] Luettu 5.1.2020. NDT education Resource center. Material and Processes. URL: <https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/deformation.htm>
- [2] Gloria Latha, Melissa Petruzzello, Surabhi Sinha., Swati Chopra Parul Jain, Kara Rogers, Gaurav Shukla, Gita Liesangthem. Viimeksi muokattu 26.2.2019. Luettu

- 7.1.2020. Polymer (Chemistry). Britannica. URL: <https://www.britannica.com/science/polymer>
- [3] Alina Bradford. Julkaistu 14.10.2017. Luettu 5.1.2020. What Is a Polymer?. Live Science. URL: <https://www.livescience.com/60682-polymers.html>
- [4] Luettu 5.1.2020. Plastics, The Basics: Polymer Definition and Properties. American Chemistry Council. URL: <https://plastics.americanchemistry.com/plastics/The-Basics/>
- [5, sivut 1-3 & 301-302] Nouredine Ramdani. (7.2.2019). Polymer and Ceramic Composite Materials: Emergent Properties and Applications.
- [6] Thomas O. Mason. Viimeksi muokattu 19.10.1998. Luettu 12.1.2020. Ceramic composition and properties. Britannica. URL: <https://www.britannica.com/topic/ceramic-composition-and-properties-103137>.
- [7] Luettu 13.1.2020. Structure and Properties of Ceramics. The American Ceramic Society. URL: <https://ceramics.org/about/what-are-engineered-ceramics-and-glass/structure-and-properties-of-ceramics>
- [8] Luettu 13.1.2020. Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems IKTS. URL: [https://www.ikts.fraunhofer.de/en/departments/structural\\_ceramics/oxide\\_ceramics/oxide\\_and\\_polymer-ceramic\\_components/polymer-ceramic\\_composites.html](https://www.ikts.fraunhofer.de/en/departments/structural_ceramics/oxide_ceramics/oxide_and_polymer-ceramic_components/polymer-ceramic_composites.html)
- [9] Kumar B, Fellner JP. Polymer–ceramic composite protonic conductors. *Journal of Power Sources*. 2003;123(2):132-136. doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00530-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00530-5)
- [10] Wolff MFH, Salikov V, Antonyuk S, Heinrich S, Schneider GA. Novel, highly-filled ceramic–polymer composites synthesized by a spouted bed spray granulation process. *Composites Science and Technology*. 2014;90:154-159. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.11.006>.
- [11] Brandt K, Salikov V, Özcoban H, et al. Novel ceramic–polymer composites synthesized by compaction of polymer-encapsulated TiO<sub>2</sub>-nanoparticles. *Composites Science and Technology*. 2011;72(1):65-71. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.10.001>
- [12] S. Koulouridis, G. Kiziltas, Y. Zhou, D. J. Hansford, J. L. Volakis. Polymer–Ceramic composites for microwave applications: Fabrication and performance assessment. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. 2006;54(12):4202-4208. doi: [10.1109/TMTT.2006.885887](https://doi.org/10.1109/TMTT.2006.885887)
- [13] Sebastian MT, Jantunen H. Polymer–Ceramic composites of 0–3 connectivity for circuits in electronics: A review. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2010;7(4):415-434. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02482.x>
- [14] Adam Willsey. Julkaistu 14.7.2015. Luettu 15.1.2020. 3 Common Glass Types: Properties and Applications. Kopp Glass. URL: <https://www.koppglass.com/blog/3-common-glass-types-properties-and-applications>

- [15] Dr. Cameron Chai. Julkaistu 8.6.2014. Luettu 16.1.2020. What is a Glass Ceramic?. Azo Materials. URL: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=11110>
- [16] Julkaistu 13.2.2018. Luettu 16.1.2020. Crystalline and Amorphous Solids. PhysicsOpenLab. URL: <http://physicsopenlab.org/2018/02/13/crystalline-and-amorphous-solids/>
- [17] Torres FJ, Alarcón J. Effect of additives on the crystallization of cordierite-based glass-ceramics as glazes for floor tiles. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003;23(6):817-826. doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00206-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00206-6)
- [18] Sołtys M, Górny A, Pisarska J, Pisarski WA. Electrical and optical properties of glasses and glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018;498:352-363. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.033>
- [19] Luettu 22.1.2020. Scientific Polymer Products, Inc. URL: <https://scientificpolymer.com/density-of-polymers-by-density/>
- [20] Arun Kumar Varshneya. Luettu 17.1.2020. Industrial glass. Britannica URL: <https://www.britannica.com/topic/glass-properties-composition-and-industrial-production-234890/Properties-of-glass>
- [21] Rajesh S, Jantunen H, Letz M, Pichler-Willhelm S. Low temperature sintering and dielectric properties of alumina-filled glass composites for LTCC applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2012;9(1):52-59. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02684.x>
- [22] Pinckney LR. Glass ceramics. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2001:3535-3540. doi: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00629-X>
- [23, sivut (1-3)] Rawlings RD, Wu JP, Boccaccini AR. Glass-ceramics: Their production from wastes—A review. *J Mater Sci*. 2006;41(3):733-761. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6554-3>
- [24] Chen M, He F, Shi J, Xie J, Yang H, Wan P. Low Li<sub>2</sub>O content study in Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(15):4988-4995. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.032>
- [25] Wolfram Holand, George H. Beall. (9.8.2019). John Wiley & Sons - Glass-Ceramic Technology. Sivut 448.
- [26] Grasso S, Biesuz M, Zoli L, et al. A review of cold sintering processes. *Advances in Applied Ceramics*. 2020;119(3):115-143. doi: <https://doi.org/10.1080/17436753.2019.1706825>
- [27] Kähäri H, Teirikangas M, Juuti J, Jantunen H, Alford N. Improvements and modifications to room-temperature fabrication method for dielectric Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ceramics. *J Am Ceram Soc*. 2015;98(3):687-689. doi: <https://doi.org/10.1111/jace.13471>
- [28] Kähäri H, Teirikangas M, Juuti J, Jantunen H. Room-temperature fabrication of microwave dielectric Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> composite ceramics. *Ceramics International*. 2016;42(9):11442-11446. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.081>.



- [29] Hsi C, Chen Y, Jantunen H, Wu M, Lin T. Barium titanate based dielectric sintered with a two-stage process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28(13):2581-2588. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.014>.
- [30] Jain A, Prashanth KJ, Sharma AK, Jain A, P.N R. Dielectric and piezoelectric properties of PVDF/PZT composites: A review. *Polym Eng Sci*. 2015;55(7):1589-1616. doi: <https://doi.org/10.1002/pen.24088>.
- [31] Babu I, de With G. Highly flexible piezoelectric 0–3 PZT–PDMS composites with high filler content. *Composites Science and Technology*. 2014;91:91-97. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.11.027>.
- [32] Nelo M, Siponkoski T, Kähäri H, Kordas K, Juuti J, Jantunen H. Upside - down composites: Fabricating piezoceramics at room temperature. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(11):3301-3306. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.052>.
- [33] Yoshimura, M., Han, K. & Suchanek, W. ‘Soft solution processing’ *in situ* fabrication of morphology-controlled advanced ceramic materials in low temperature solutions without firing. *Bull Mater Sci* 22, 193–199 (1999). doi: <https://doi.org/10.1007/BF02749919>
- [34] Park, K.-I., Son, J.H., Hwang, G.-T., Jeong, C.K., Ryu, J., Koo, M., Choi, I., Lee, S.H., Byun, M., Wang, Z.L. and Lee, K.J. (2014), Highly-Efficient, Flexible Piezoelectric PZT Thin Film Nanogenerator on Plastic Substrates. *Adv. Mater.*, 26: 2514-2520. doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201305659>.
- [35] Liu, Xizhe & Luo, Yanhong & Li, Hong & Fan, Yuzun & Yu, Zhexun & Lin, Yuan & Chen, Liquan & Meng, Qingbo. (2007). Room temperature fabrication of porous ZnO photoelectrodes for flexible Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical communications* (Cambridge, England). 27. 2847-2849. doi: <https://doi.org/10.1039/B700472A>.
- [36] Liu A, Liu GX, Shan FK, et al. Room-temperature fabrication of ultra-thin ZrOx dielectric for high-performance InTiZnO thin-film transistors. *Current Applied Physics*. 2014;14:S39-S43. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.11.045>.
- [37] Maria J, Kang X, Floyd RD, et al. Cold sintering: Current status and prospects. *J Mater Res*. 2017;32(17):3205-3218. doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.262>.
- [38] Guo J, Floyd R, Lowum S, et al. Cold sintering: Progress, challenges, and future opportunities. *Annu Rev Mater Res*. 2019;49(1):275-295. doi: <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218-010041>.
- [39] Guo J, Guo H, Baker AL, et al. Cold sintering: A paradigm shift for processing and integration of ceramics. *Angew Chem Int Ed*. 2016;55(38):11457-11461. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201605443>.
- [40] Yu, T., Cheng, J., Li, L. *et al*. Current understanding and applications of the cold sintering process. *Front. Chem. Sci. Eng*. 13, 654–664 (2019). doi: <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1832-1>.

- [41] Penn State Materials Research Institute. Julkaistu 14.10.2019. Luettu 24.1.2020. A New Understanding of the Cold Sintering Process. Newswise. URL: <https://www.newswise.com/articles/a-new-understanding-of-the-cold-sintering-process>
- [42] Boston R, Guo J, Funahashi S, Baker A L, Reaney I M, Randall C A. Reactive intermediates phase cold sintering in strontium titanate. *RSC Advances*, 2018, 8(36): 20372–20378 doi: <https://doi.org/10.1039/C8RA03072C>
- [43] Induja IJ, Sebastian MT. Microwave dielectric properties of mineral sillimanite obtained by conventional and cold sintering process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(5):2143-2147. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.007>.
- [44] De Silva, P., Bucea, L., Sirivivatnanon, V. *et al.* Carbonate binders by “cold sintering” of calcium carbonate. *J Mater Sci* 42, 6792–6797 (2007). doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1428-2>.
- [45] Nelo M, Peräntie J, Siponkoski T, Juuti J, Jantunen H. Upside-down composites: Electroceramics without sintering. *Applied Materials Today*. 2019;15:83-86. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.12.021>.
- [46] Nelo M, Siponkoski T, Kähäri H, Kordas K, Juuti J, Jantunen H. Upside - down composites: Fabricating piezoceramics at room temperature. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(11):3301-3306. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.052>.